

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica



TESIS DOCTORAL

Síntesis y reactividad de triflatos de vinilo

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Roberto José Martínez Álvarez

Madrid, 2015

Roberto José Martínez Álvarez

TP
1982
120



* 5 3 0 9 8 5 8 9 1 8 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-58-54121

SINTESIS Y REACTIVIDAD DE TRIPLATOS DE VINILO

Departamento de Química-Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 130/82

© Roberto José Martínez Álvarez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-16194-1982

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE TRIPLATOS DE VINILO

Director: Dr. D. Antonio García Martínez
Profesor agregado de Química Orgánica

Memoria que para optar al grado
de Doctor presenta

ROBERTO JOSE MARTINEZ ALVAREZ

MADRID 1981

Este trabajo ha sido dirigido por el Dr.D.Antonio García Martínez a quien deseo expresar mi más profundo agradecimiento por su continua dedicación e inestimable ayuda.

Asimismo quiero agradecer al Dr.D.Rafael Pérez Álvarez-Ossorio su ayuda prestada como director del Departamento de Química Orgánica, en cuyos laboratorios se realizó la parte experimental de esta Memoria.

Por último, quisiera dar las gracias a todas aquellas personas que, de un modo u otro, han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

INDICE

INDICEPágina

I. INTRODUCCION

I.1. Objeto de la presente memoria.....	2
---	---

II. PARTE TEORICA

II.1. Síntesis de triflatos de vinilo

II.1.a. Introducción y antecedentes bibliográficos	4
--	---

II.1.b. Discusión y resultados.....	8
-------------------------------------	---

II.1.c. Mecanismo de la formación de triflatos de vinilo.....	10
--	----

II.1.d. Resultados y discusión sobre el mecanismo de formación de triflatos.....	17
---	----

II.2. Solvolisis de triflatos de vinilo

II.2.a. Introducción y antecedentes bibliográficos.....	24
---	----

II.2.b. Resultados y discusión.....	35
-------------------------------------	----

II.3. Reactividad de sulfonatos de arilo y vinilo frente
a la hidrogenación catalítica. Nuevo procedimiento
de reducción del grupo carbonilo a metileno

II.3.a. Introducción y antecedentes bibliográficos.....	51
---	----

II.3.b. Resultados y discusión.....	53
-------------------------------------	----

II.3.c. Nuevo método de reducción del grupo carbonilo a metileno.....	60
--	----

II.3.d. La hidrogenación catalítica de nonaflatos como un nuevo método de eliminar un hidroxilo de un anillo aromático.....	72
---	----

II.4. Reacción de los triflatos de vinilo con hidruro de litio y aluminio	
II.4.a. Introducción y antecedentes bibliográficos.....	74
II.4.b. Resultados y discusión.....	77
II.5. Reacción de los triflatos de vinilo con n-butil-litio	
II.5.a. Introducción y antecedentes bibliográficos.....	80
II.5.b. Resultados y discusión.....	81
II.6. Bibliografía.....	85

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Síntesis de cetonas precursoras de triflatos.....	94
III.1.a. Síntesis de 1,7,7-trimetil biciclo [2.2.1] heptanodiona-2,4.....	95
III.1.b. Síntesis de 1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octanodiona-2,4.....	95
III.1.c. Síntesis de 1,8,8-trimetil-2-oxo-4-metoxi biciclo [3.2.1] octen-3-ilo y 1,8,8-trimetil- -4-oxo-2-metoxi biciclo [3.2.1] octen- -2-ilo.....	96
III.1.d. Síntesis de 1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octanona-2.....	98
III.1.e. Síntesis de 1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octen-3-ona-2.....	99
III.2. Síntesis de triflatos a partir de cetonas.....	101
III.2.a. Método general de síntesis de triflatos.....	102

III.2.b. Preparación del anhídrido trifluormetano-sulfónico.....	102
III.2.c. Síntesis del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo.....	103
III.2.d. Síntesis de los triflatos de 2-metilciclohexen-1-ilo-1 y 6-metilciclohexen-1-ilo-1.....	104
III.2.e. Síntesis del triflato de 1,8,8-trimetil biciclo { 3.2.1 } octen-2-ilo-2.....	105
III.2.f. Síntesis de los triflatos de 1,8,8-trimetil-2-oxo biciclo { 3.2.1 } octen-3-ilo-4 y 1,8,8-trimetil-4-oxo biciclo { 3.2.1 } octen-2-ilo-2.....	105
III.2.g. Síntesis del triflato de 1-trifliloxi-2-metilidén -3,3-dimetil biciclo { 2.2.2 } octen-5-ilo-5.....	106
III.3. Solvolisis de triflatos de vinilo	
III.3.a. Procedimiento general de solvolisis.....	108
III.3.b. Solvolisis del triflato de 6-metilciclohexen-1-ilo-1.....	108
III.3.c. Solvolisis del triflato de 1,8,8-trimetil biciclo { 3.2.1 } octen-2-ilo-2.....	109
III.3.d. Solvolisis de los triflatos de 1,8,8-trimetil-2-oxo biciclo { 3.2.1 } octen-3-ilo-4 y 1,8,8-trimetil-4-oxo biciclo { 3.2.1 } octen-2-ilo-2.....	110
III.3.e. Solvolisis en medio metóxido-metanol.....	111
III.4. Cinéticas de solvolisis de triflatos de vinilo....	112
III.5. Hidrogenación catalítica de triflatos de vinilo	
III.5.a. Método general operativo.....	116
III.5.b. Hidrogenación catalítica del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo.....	116

III.5.c. Hidrogenación catalítica del triflato de 2-metilciclohexen-1-ilo-1.....	116
III.5.d. Hidrogenación catalítica del triflato de 6-metilciclohexen-1-ilo-1.....	117
III.5.e. Hidrogenación catalítica del triflato de 1,8,8- -trimetil biciclo [3.2.1] octen-2-ilo-2.....	117
III.5.f. Hidrogenación catalítica del triflato de 1,8,8- trimetil-2-oxo biciclo [3.2.1] octen-3-ilo-4....	118
III.5.g. Hidrogenación catalítica del triflato de 1,8,8- trimetil-4-oxo biciclo [3.2.1] octen-2-ilo-2....	119
III.5.h. Preparación del catalizador de Niquel-Raney tipo W-2.....	120
III.6. Reacción de los triflatos de vinilo con H_4LiAl	
III.6.a. Procedimiento general de reducción de triflatos con hidruro de litio y aluminio.....	121
III.6.b. Reducción del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo....	121
III.7. Reacción de los triflatos de vinilo con n-butil-litio	
III.7.a. Procedimiento general.....	122
III.7.b. Reacción del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo....	122
III.7.c. Reacción del triflato de 1,8,8-trimetil-2-oxo biciclo [3.2.1] octen-3-ilo-4.....	122
III.7.d. Reacción del triflato de 1,8,8-trimetil-4-oxo biciclo [3.2.1] octen-2-ilo-2.....	123
III.8. Bibliografía.....	124

IV. PARTE ESPECTROSCOPICA

IV.1. Espectroscopía ultravioleta.....	127
IV.2. Espectroscopía infrarroja.....	129
IV.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica.....	145
IV.4. Espectroscopía de masas.....	157
IV.5. Bibliografía.....	173

V. CONCLUSIONES

V. Conclusiones.....	175
----------------------	-----

FE DE ERRATAS.-

En la página 176, conclusión sexta, donde dice "2-metilciclohexen-1-ilo-1 y 2,2-dimetilciclohexen-1-ilo-1" debe decir "6-metilciclohexen-1-ilo-1 y 6,6-dimetilciclohexen-1-ilo-1".

I. INTRODUCCION

I. Introducción

I.1. Objeto de la presente Memoria

La presente memoria está dedicada a aportar nuevos datos sobre la síntesis y reactividad de triflatos de vinilo, constituyendo una continuación de los trabajos que sobre estos temas se han venido realizando en nuestro Laboratorio.

Los triflatos de vinilo se suelen preparar por ataque electrofílico del anhídrido trifluormetanosulfónico (I) al compuesto carbonílico precursor. En esta Memoria se estudiarán con detalle los factores estructurales que deciden la evolución de los cationes trifliloxicarbenio intermedios, para dar lugar a los distintos productos observados hasta ahora.

También es objeto de la presente Memoria, describir experimentalmente tipos de mecanismos solvolíticos de los triflatos de vinilo no observados anteriormente, para lo cual será necesario proceder a la síntesis de sustratos adecuados.

Por último, se pretende iniciar aquí el estudio de nuevas reacciones del grupo triflato, lo cual presenta interés tanto teórico como experimental. De entre ellas cabe destacar la hidrogenación catalítica, ya que promete dar lugar a un nuevo método para la reducción del grupo carbonilo a metileno, de mayor rendimiento que los descritos hasta ahora.

II. PARTE TEORICA

II.1. Síntesis de triflatos de vinilo

II.1.a. Introducción y antecedentes bibliográficos

Pocas áreas de la Química Orgánica han sido tan intensamente estudiadas, como la química de los carbocationes, dedicándose la mayor parte de los trabajos a los carbocationes trisustituídos o saturados. Los carbocationes disustituídos o vinílicos sólo se han estudiado sistemáticamente a partir de 1970, pues anteriormente estaban considerados como especies de alta energía, no aceptables como intermedios reactivos, aunque su formación como tales había sido sugerida en trabajos de los años 50 y 60.

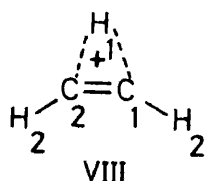
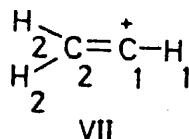
Los datos obtenidos por espectroscopía de masas y resonancia de ión-ciclotrón (ICR), recogidos en la tabla 1, llevan a la conclusión de que el calor de formación en fase gaseosa del catión vinilo es 25 kcal/mol menor que el del catión metilo, pero 15 kcal/mol mayor que el del catión etilo.

Tabla 1

<u>Cationes</u>	<u>ΔH_f° (Kcal/mol)</u>	<u>Referencia</u>
CH_3^+	261	(1) (2)
CH_3CH_2^+	219	(1) (2)
$\text{CH}_2=\text{CH}^+$	234	(3)
$\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$	192	(1) (2)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}^+=\text{CH}_2$	207	(3)

Además estos estudios demuestran que la estabilidad del catión 3-metil-2-butenilo-2 es comparable a la del catión isopropilo.

Cálculos realizados por Hoffmann (4) empleando el método HMO sugieren que el catión vinilo presenta como estructura más estable la forma lineal (VII), desechando la forma puente o no clásica (VIII) por su mayor contenido energético.



Los métodos de cálculo semiempíricos (5) (6) (7) dan como forma más estable VIII. Estudios más modernos (8), han demostrado que la diferencia energética entre ambas formas es muy pequeña, siendo VIII la forma más estable en fase gaseosa, mientras que en disolución los cationes vinilo tienen estructura lineal.

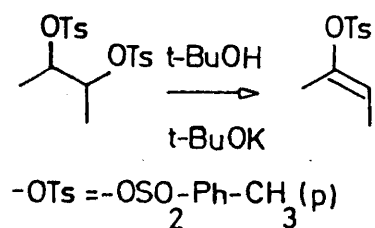
Estos datos teóricos estimularon el interés por la generación solvolítica de cationes vinilo, empleando para ello el TfO^- como grupo saliente, ya que se trata junto con el grupo nonaflato ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$), y a excepción hecha del N_2 de los cationes diazonio, de los mejores grupos salientes que hoy en día se conocen; datos cinéticos demuestran que los triflatos alquílicos solvolizan de 10^4 a 10^5 veces más rápidos que los correspondientes tosilatos y de 10^8 a 10^9 veces más rápidos que los haluros de alquilo (9) (10) (11) (12).

El interés sobre dichos temas es tan enorme que queda reflejado en el asombroso aumento del número de trabajos sobre cationes vinilo y triflatos, habiéndose multiplicado por cinco el número de publicaciones aparecidas en los últimos cuatro años (13).

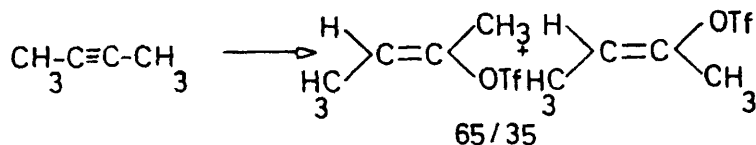
Haszeldine y Kidd (14) son los primeros en describir el ácido trifluorometanosulfónico o triflico (TfOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), que actualmente se prepara de forma comercial por electrolisis (15). Datos de conductividad eléctrica nos revelan que TfOH es un ácido de Brønsted mucho más fuerte que ácidos tales como NO_3H , SO_4H_2 , ClO_4H y FSO_3H .

Hacia los años sesenta solamente eran conocidos escasos ejemplos de síntesis de ésteres sulfónicos de tipo vinílico (16) (17), como se indica en el esquema 1

Esquema 1



En cuanto a la síntesis de triflatos de vinilo no se conoció ningún ejemplo, hasta que P.J.Stang et al. prepararon los triflatos de (Z)-2-butenilo-2 y (E)-2-butenilo-2 por adición de ácido trifílico al 2-butino (18).

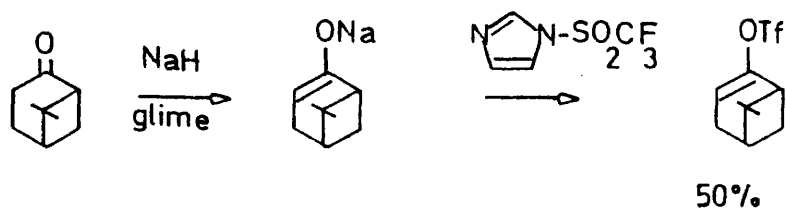


Esta técnica solamente es adecuada para la síntesis de triflatos que posean un átomo de hidrógeno en posición 3 (19).

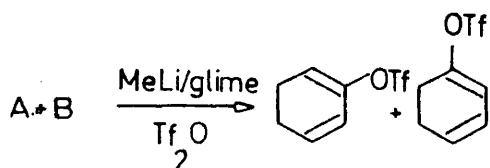
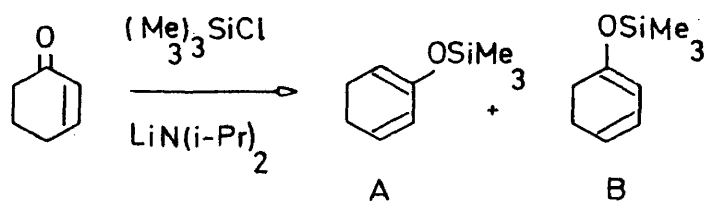
El método más utilizado para la síntesis de triflatos vinílicos consiste

en la adición de Tf_2O a cetonas enolizables (20), mientras que la síntesis por adición de TfOH a las vinil-acil-triazinas (21) está limitada por la preparación de las propias triazinas.

La preparación de la amida imidazólica del TfOH (22) es punto de partida para otro método de síntesis de triflatos de vinilo, por reacción de esta amida con los enolatos de cetonas (23):

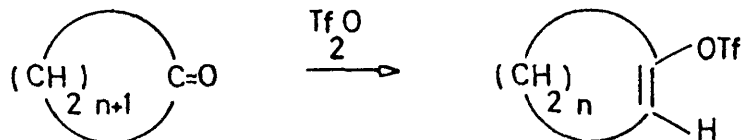


Por último, una de las más modernas síntesis consiste en el tratamiento de los sililéteres de un enolato con Tf_2O (19) (24) :



II.1.b. Discusión y resultados

Los métodos de síntesis de triflatos más usuales se basan en la reacción de los correspondientes compuestos carbonílicos y el anhídrido trifluorometanosulfónico. En 1970, M. Hanack *et al.* preparan una serie de triflatos de 1-cicloalquénil-1-ilo por reacción del Tf_2O con cicloalcanonas (25):



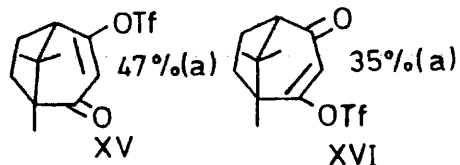
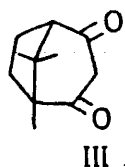
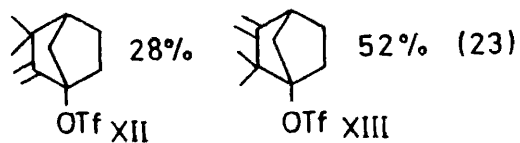
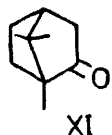
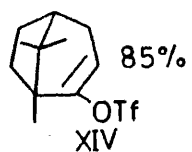
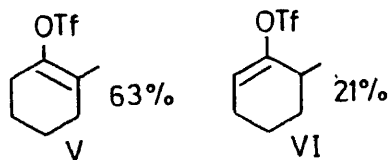
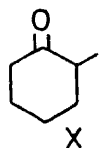
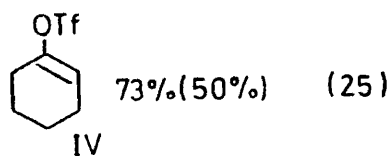
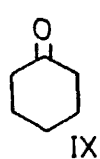
Ni los rendimientos obtenidos, ni menos aún los elevados tiempos de reacción, que en algunos casos se elevan a varios días, hacen de este método una síntesis eficaz de los triflatos de vinilo.

Resulta, por tanto, de interés encontrar nuevos métodos de síntesis que transcurran con mayores rendimientos y menores tiempos de reacción. En la presente Memoria se propone un nuevo procedimiento consistente en llevar a cabo la reacción, en disolución de cloruro de metileno tamponada con carbonato sódico (como base en medio heterogéneo) por espacio de tres horas a temperatura ambiente.

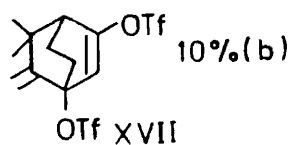
Los resultados se exponen en la tabla correspondiente (tabla 2), con indicación, en el caso de la ciclohexanona, del rendimiento descrito en la bibliografía con objeto de servir de término de comparación.

Tabla 2

Cetona Productos y rendimiento Referencia



XV



$$(a) \frac{\text{III}}{\text{TfO}_2} = \frac{1}{2}$$

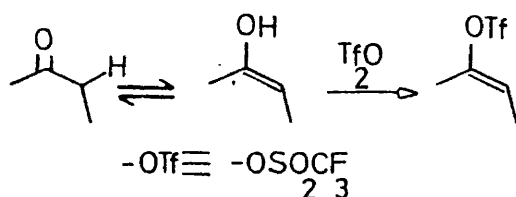
$$(b) \frac{\text{XV}}{\text{TfO}_2} = \frac{1}{4}$$

Así, siguiendo el procedimiento experimental desarrollado por nosotros se obtienen rendimientos siempre superiores a los descritos en la bibliografía (25), amén de emplear condiciones más suaves y reducir drásticamente los tiempos de reacción.

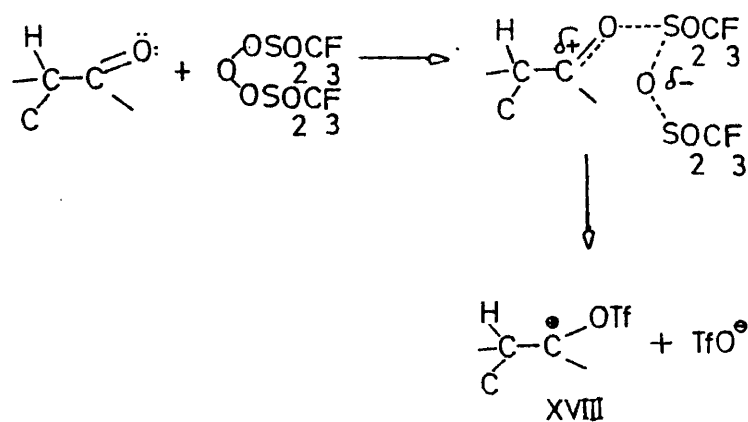
Muy recientemente, P.J.Stang *et al.* han desarrollado un nuevo procedimiento para la síntesis de triflatos de vinilo consistente en emplear como base la 2,6-ditercbutil-4-metilpiridina (26). De esta forma se consiguen rendimientos nunca inferiores al 75% en triflato de vinilo; en el caso de la síntesis del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo el rendimiento es del 76%, muy semejante al obtenido por nosotros (véase tabla 2).

II.1.c. Mecanismo de la formación de triflatos de vinilo

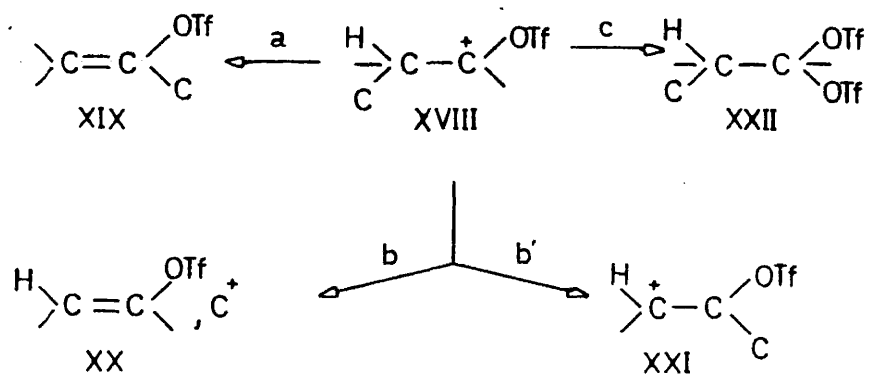
Se ha venido suponiendo que la reacción del Tf_2O con aldehídos y cetonas de cadena abierta o cíclicas consiste en un ataque del anhídrido a la correspondiente forma enólica del compuesto carbonílico (18) (27) (28):



Sin embargo, Hanack, García Martínez *et al.* (23), han demostrado que el proceso se realiza por ataque electrofílico de un átomo de azufre del Tf_2O al oxígeno carbonílico con formación de cationes trifliloxicarbonio.

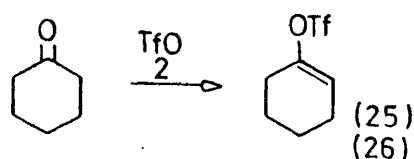


Estos cationes trifliloxicarbenio (XVIII), dependiendo de su estructura y de las condiciones de reacción pueden evolucionar siguiendo tres vías distintas:

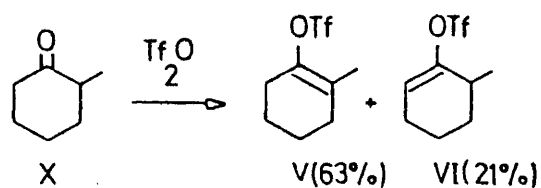


a) Eliminación de un protón para dar triflato de vinilo con retención estructural.

Es el proceso observado en el caso de cetonas lineales o monocíclicas. Su generalidad explica la difusión que esta reacción ha alcanzado como método de síntesis de triflatos de vinilo.



Esta eliminación de protón es una prueba más de la formación como intermedios de los cationes trifliloxicarbenio, ya que la eliminación en un proceso carbocatiónico conduce predominantemente a la olefina Saytzeff; en el caso de la 2-metilciclohexanona, se forma preferentemente el triflato que presenta el doble enlace más sustituido (véase tabla 2):

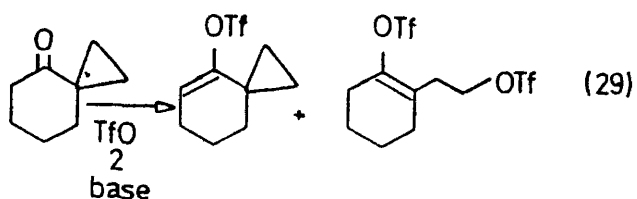


b) Procesos que conducen a la formación de productos transpuestos.

Estos procesos pueden ser de dos tipos: fragmentativo que conduce a XX o transpositivo que conduciría a XXI.

Hasta la fecha sólo se ha descrito un ejemplo de formación de productos transpuestos a través de un proceso de tipo fragmentativo (esquema 2)

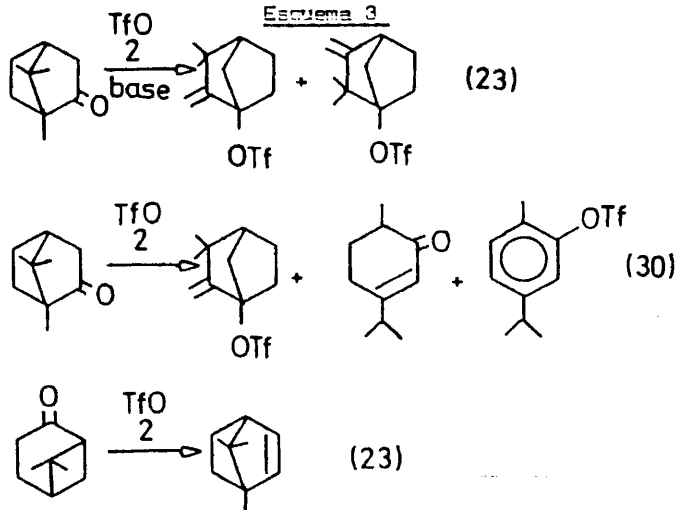
Esquema 2

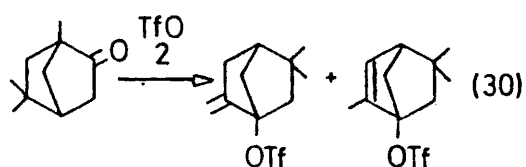
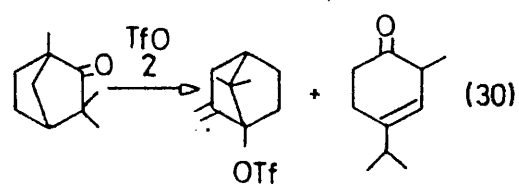


El proceso de tipo transpositivo está en competencia con la eliminación de protón, predominando en el caso de cetonas bicíclicas tensas, dando lugar a transposiciones de Wagner-Meerwein que conducen a triflatos cabeza de puente (23) y a transposiciones de expansión homoalílica de anillo (29) (véase más adelante).

Prescindiendo de las transposiciones que se describen en esta Memoria, a continuación se exponen las transposiciones descritas hasta la fecha en la bibliografía.

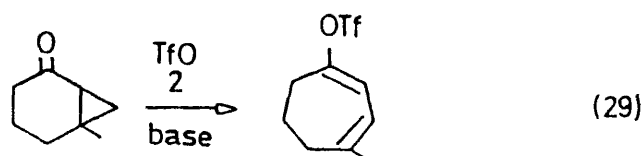
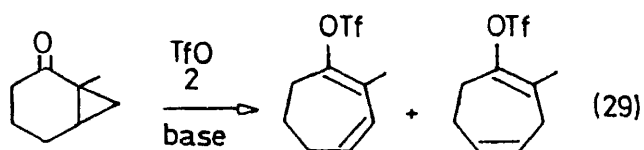
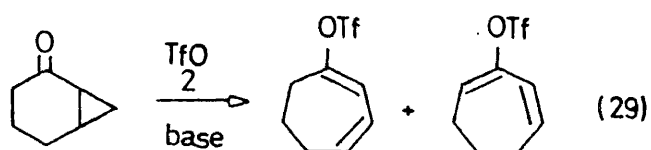
Esquema 3





Las expansiones homoaliflicas de anillo se recogen en el siguiente esquema.

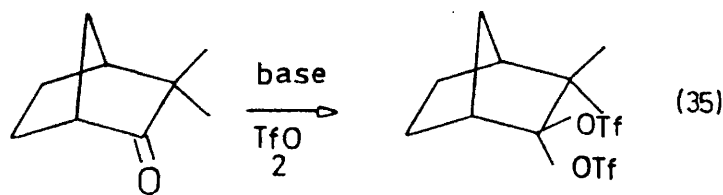
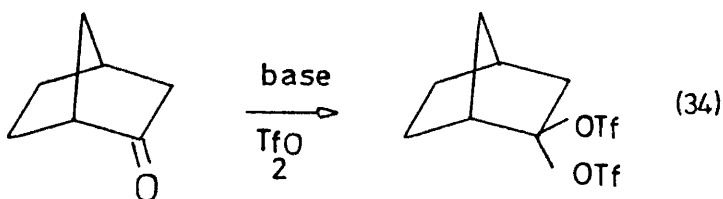
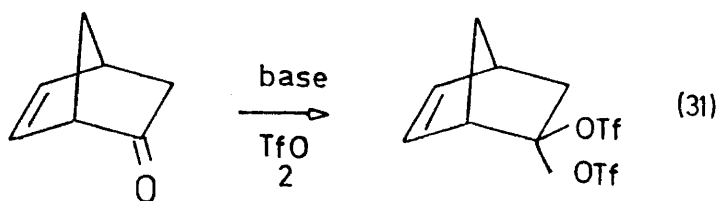
Esquema 4

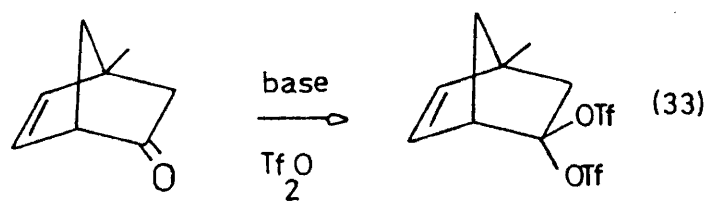
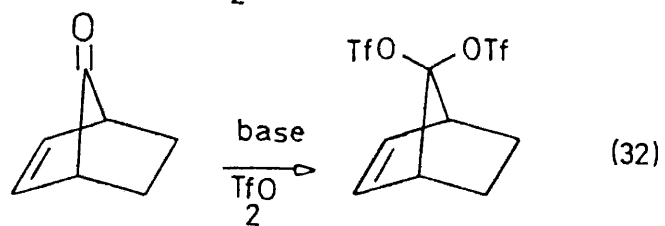
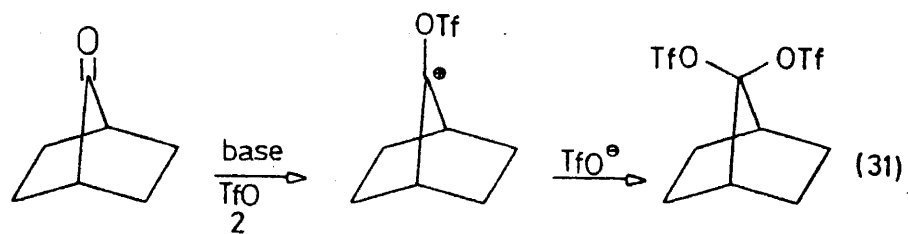


c) Cuando el catión trifliloxicarbenio no cumple los requisitos estereo-electrónicos necesarios para la eliminación ni para la transposición, el catión XVIII, que se encuentra en forma de par iónico, es capturado por el contraión dando lugar a la formación de gem-bistriflatos.

Hasta la fecha, solamente se conocen seis ejemplos de este tipo de procesos, todos ellos encontrados en nuestro Laboratorio y que recogemos en el esquema 5.

Esquema 5

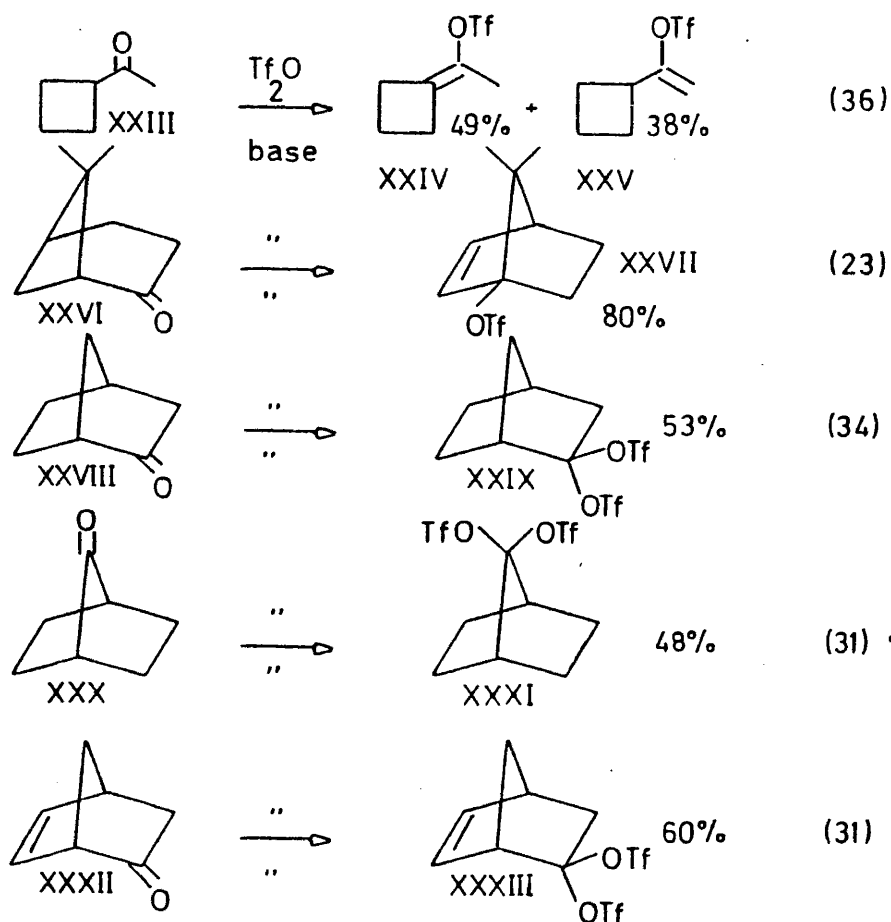


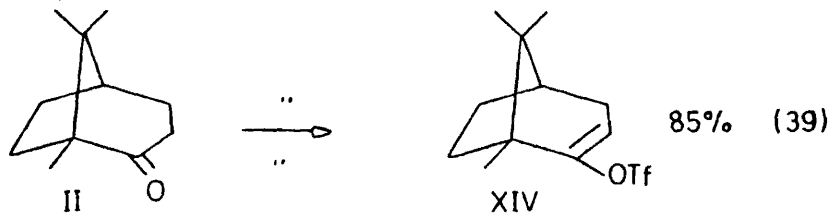
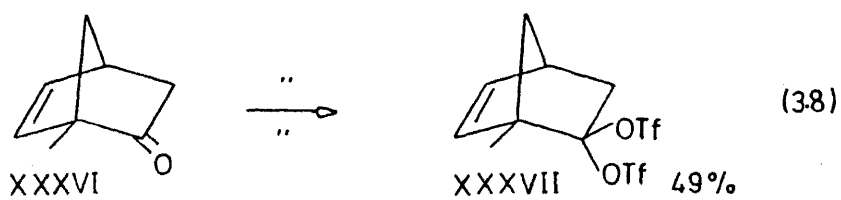
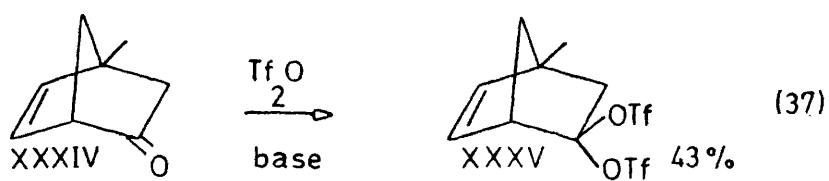


II.1.d. Resultados y discusión sobre el mecanismo de formación de triflatos

Como indicábamos en el apartado anterior, el proceso de ataque electrofílico al oxígeno carbonílico por parte del azufre del Tf_2O desemboca en la formación de cationes trifliloxicarbenio. A continuación haremos un detallado estudio sobre los requisitos estereoelectrónicos que deben cumplir dichos cationes para experimentar transposiciones de Wagner-Meerwein. En el siguiente esquema se recogen las reacciones entre Tf_2O y algunas cetonas bicíclicas tensas.

Esquema 6





Los cationes trifliloxicarbenio derivados de XXIII, XXVIII y II dan lugar únicamente a productos no transpuestos, mientras que los carbocationes análogos, resultantes de substituir el grupo triflato por hidrógeno, se transponen con facilidad (36) (40) (41). Esta diferencia de comportamiento es de atribuir al efecto π -K del grupo $-OTf$ que estabiliza la carga positiva sobre el carbono "ipso" (42).

Esta circunstancia facilita muy considerablemente el estudio experimental de los factores estereoelectrónicos que controlan las transposiciones de Wagner-Meerwein, que no pueden ser puestos de manifiesto en el caso de cationes carbenio (o carbonio) análogos, debido precisamente a su gran tendencia a transponerse.

Al pasar de XI a II se produce tanto una disminución de la tensión del enlace $C_\alpha - C_\beta$ que se va a fragmentar durante la transposición, como una mayor estabilidad del doble enlace endocíclico del triflato de vinilo correspondiente (43). Cabe suponer, por tanto, que los productos de transposición en la reacción de II se formen en menor proporción que a partir de XI; experimentalmente se observa que II da lugar únicamente a XIV.

Por razones de tipo energético y entrópico, es de esperar que la transposición se favorezca cuando el enlace tenso $C_\alpha - C_\beta$ y el orbital p del carbono se dispongan coplanarmente en una estructura rígida. Una confirmación experimental de ello resulta de comparar los productos obtenidos en las reacciones de XXIII y XXVI, ya que en este último caso sólo se obtiene XXVII, formado por transposición. Los factores expuestos hasta ahora permiten explicar también las expansiones homocíclicas de anillo que experimentan la norcaranona y derivados cuando se tratan con Tf_2O (29).

Parece seguro que el estado de transición de las transposiciones de Wagner-Meerwein presenta una estructura de catión carbonio, con un enlace tricéntrico de dos electrones (44). Es de esperar entonces, que la sustitución alquímica en los dos centros que van a adquirir carga positiva en el estado de transición, es decir C_α y C_β , aumenta la velocidad de transposición.

Comparando los resultados obtenidos para la reacción de XXXVI y XI con los correspondientes a XXVIII, XXXII y XXXIV, puede apreciarse que un metilo apical favorece la transposición, de acuerdo con lo que acabamos de exponer. La nopinona (XXVI) es la única cetona de la serie que se transpone en ausencia de sustituyente apical en C_{α} , debido sin duda a su gran tensión de enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ y a la orientación favorable de este con respecto al orbital p.

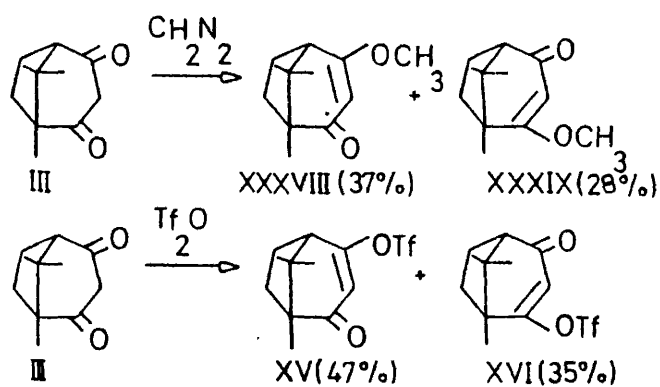
Teniendo en cuenta los resultados del esquema 6, parece que los gem-bis-triflatos se forman sólo cuando, tanto la eliminación (directa o precedida de transposición) como la transposición requieren una energía de activación comparativamente grande. Así, el catión trifliloxicarbonio correspondiente a XXX no experimenta transposición pues, de acuerdo con lo que acabamos de exponer, no presenta sustituyente apical y el grado de coplanaridad del enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ con el orbital p es menor que en el caso de XXVIII, según muestran modelos moleculares; tampoco puede eliminar, ya que conduciría a una olefina anti-Bredt. Su única posibilidad reactiva, con baja energía de activación, es la captura del contraión para dar lugar a XXXI.

La dificultad de eliminación derivada de introducir un doble enlace norbornénico es suficiente para que pueda obtenerse el bistriflato XXIX, aunque es relativamente inestable, eliminando TfOH por calefacción (34).

A pesar de que el mecanismo de formación de triflatos parece transcurrir por ataque electrófilo del azufre del Tf_2O al oxígeno carbonílico, existen ejemplos que parecen seguir el mecanismo de ataque del anhídrido a la forma enólica del correspondiente compuesto carbonílico.

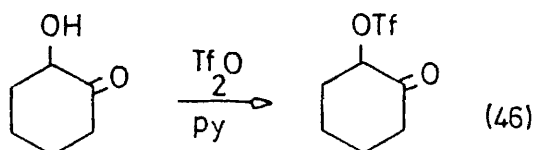
En el esquema 7 recogemos los productos formados al hacer reaccionar el 4-oxohomoalcanfor (III) con Tf_2O y CH_3N_2 .

Esquema 7

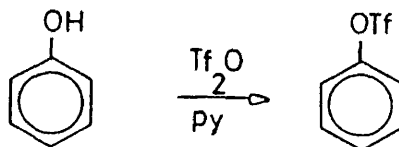
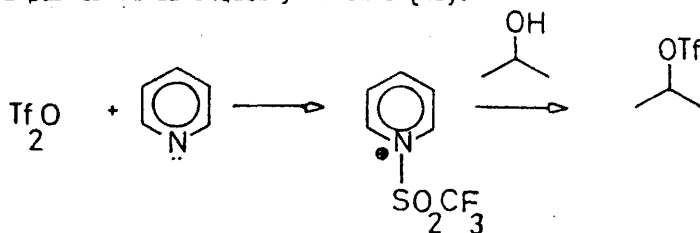


En ambos casos las proporciones de productos formados (XV/XVI y XXXVIII/XXXIX) son idénticas. Esta igualdad de proporciones relativas puede ser debida a que la reacción de III con Tf_2O siga un mecanismo de ataque electrófilo a las formas enólicas de III, pues el 4-oxohomoalcanfor (III) es una ^b dicetona fácilmente enolizable.

La velocidad de reacción del anhídrido trifluormetanosulfónico con grupos hidroxilo es muy superior a la velocidad de reacción con grupos carbonilo, como demuestra el siguiente ejemplo:



Esta reacción se utiliza para síntesis de triflatos alquílicos a partir de alcoholes (47) y de triflatos arílicos a partir de los correspondientes fenoles (27), siendo ambas preparaciones análogas a las de tosilotos y brosilatos a partir de alcoholes y fenoles (48).



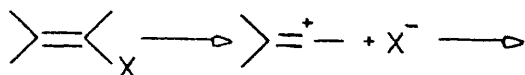
En ambos casos el reactivo atacante es la sal formada entre Tf_2O y la piridina. En el nuevo procedimiento de P.J. Stang *et al.* (26), el empleo de la 2,6-ditercbutil-4-metilpiridina impide la formación de dicha sal, debido al

impedimento estérico que presenta esta piridina, por lo cual la reacción transcurre en medio homogéneo, consiguiendo que sea el propio Tf_2O el reactivo electrófilo, al igual que sucede cuando se emplea carbonato sódico como base.

II.2. Solvolisis de triflatos de vinilo

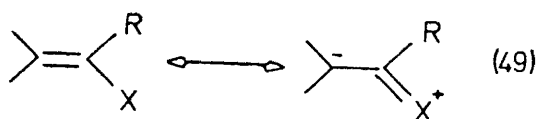
II.2.a. Introducción y antecedentes bibliográficos

La formación de cationes vinilo por fragmentación heterolítica de un enlace C-heteroátomo en un derivado vinílico es una de las reacciones de más interés teórico en la química de este tipo de sustancias.



Como ya indicamos en el capítulo anterior, los cationes vinilo fueron considerados hasta los años sesenta, como especies de muy alto contenido energético. Los químicos orgánicos no aceptaban la formación de cationes vinilo en procesos solvolíticos, pero sí se postulaban como intermedios en los mecanismos de las reacciones de adición a alquinos y alenos.

La inercia de los haluros de vinilo para solvolizar vía S_N1 con formación del correspondiente catión vinilo no es debida, como hoy se sabe, al alto contenido energético de éstos, sino a la gran estabilidad de los propios haluros vinílicos, debido a la enorme fortaleza del enlace carbono-halógeno, que es de atribuir al elevado carácter s del enlace σ por la hibridación sp^2 del carbono y a un cierto carácter de doble enlace:

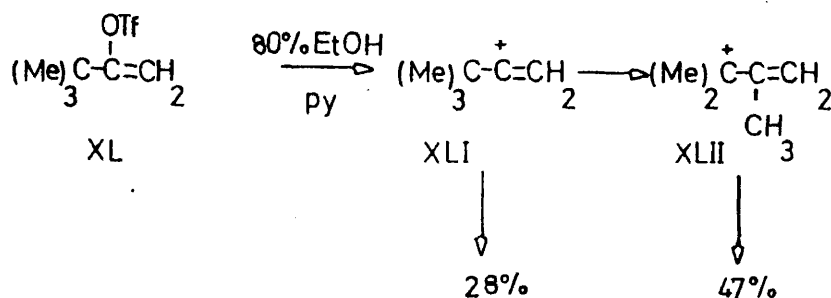


De hecho, el enlace C-X es más corto en los derivados vinílicos que en los alquílicos (50).

Compuesto	Distancia C-X
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	1,86 Å
CH_3Br	1,91 Å
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	1,69 Å
CH_3Cl	1,76 Å

Es en 1970 cuando Hanack et al. generan solvolíticamente por primera vez un catión vinilo, en la solvolisis del triflato de *terc*butilvinilo (51).

En la solvolisis del triflato de *terc*butilvinilo (XL) a 80°C y en 80% EtOH, se obtiene un 28% de productos derivados del correspondiente catión vinilo (XLI) y un 47% de productos derivados del catión (XLII), formado por transposición de (XLI).



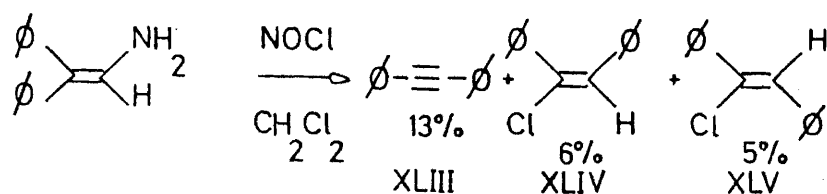
Resultados similares se obtienen en la adición de HCl al *terc*butilacetileno (52).

Otra prueba más en favor de la formación de cationes vinilo por generación solvolítica se obtuvo en la solvolisis del triflato de 1-adamantilvinilo (53). Por último, el aumento de velocidad en la solvolisis de los triflatos de 1-cicloalquen-1-ilo con el tamaño del anillo (54) (55) (56), es otra prueba demostrativa de la formación de los cationes vinilo por generación solvolítica.

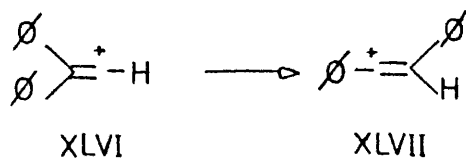
Otros procedimientos para la formación de cationes vinilo se describen brevemente a continuación:

a) Cationes vinilo generados a partir de iones diazonio.

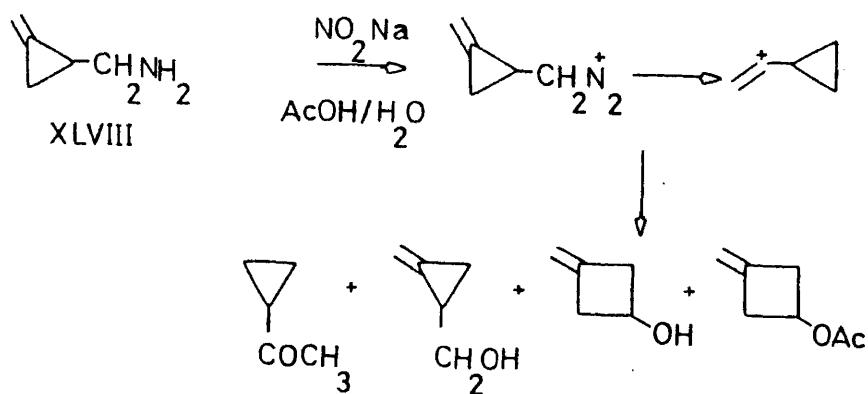
La desaminación de 2,2-difenilvinilaminas transcurre a través de un mecanismo que involucra cationes vinilo (57).



La formación de XLIII, XLIV y XLV sólo puede ser explicada si admitimos como intermedio el catión vinilo XLVI y su isómero más estable XLVII.



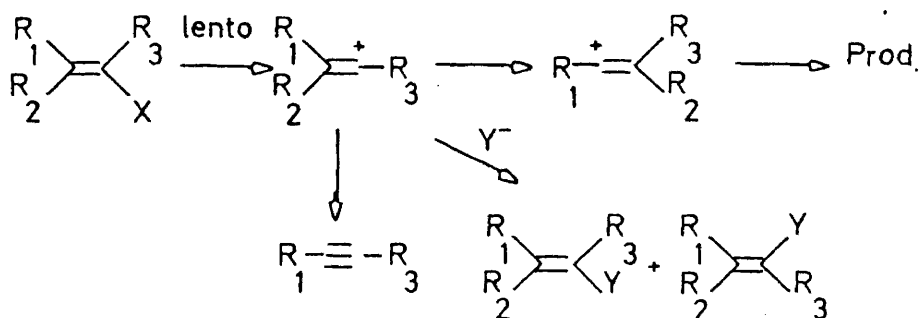
b) La diazotación de XLVIII produce cationes vinilo a partir de iones diazonio (58):



La generación de cationes vinilo por solvolisis de derivados vinílicos es el método más frecuente para lograr la formación de dichos cationes. Es necesario para ello disponer de excelentes grupos salientes como el grupo triflato (59) (60) (61) o el grupo nonaflato (62). Requisito indispensable para la estabilidad de estos cationes generados solvolíticamente, es la presencia de sustituyentes en α de tipo electrodonador (+I, +K) o de sustituyentes en β capaces de deslocalizar la carga positiva.

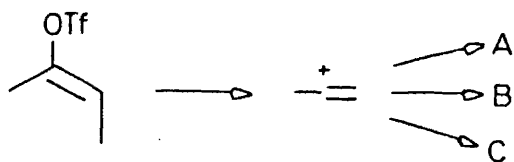
Los cationes vinilo generados solvolíticamente, pueden experimentar los procesos que se describen a continuación:

1) Sustitución nucleófila unimolecular S_N1



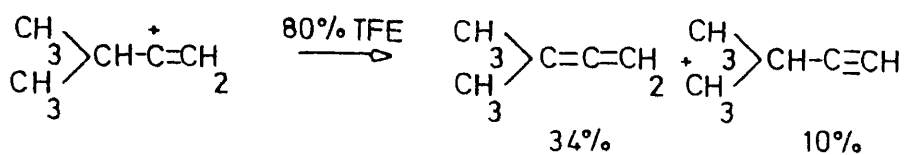
Este mecanismo sigue una cinética de 1^{er} orden y la velocidad del proceso es independiente del pH y de la cantidad de base añadida; por otra parte la velocidad depende del poder ionizante del medio, pues el valor de *m* (ecuación de Winstein-Grunwald) varía entre 0,5 y 1,0. Si la reacción se lleva a cabo en disolventes deuterados el efecto isotópico es casi igual a 1, no detectándose la presencia de productos con deuterio incorporado.

Es el típico proceso que sufren los triflatos de vinilo cuando solvolizan (63):



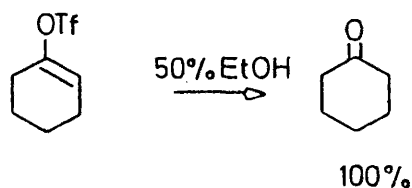
A) Eliminación

Es la reacción más importante de los cationes vinilo de tipo acíclico que posean un átomo de hidrógeno en α . Puede conducir a alenos y acetiluros (64).



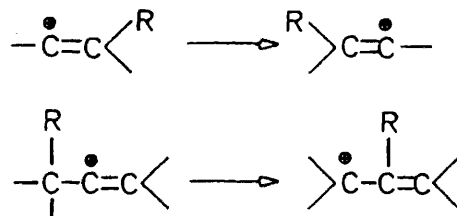
B) Ataque nucleófilo del medio

Siempre acompaña a los demás procesos en mayor o menor extensión, siendo mayoritario en el caso de triflatos de vinilo cíclicos (54).

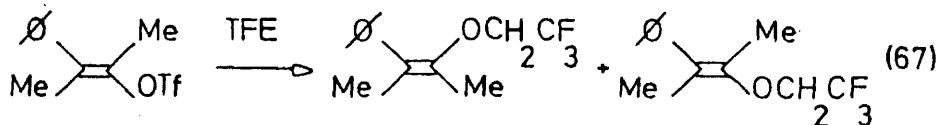
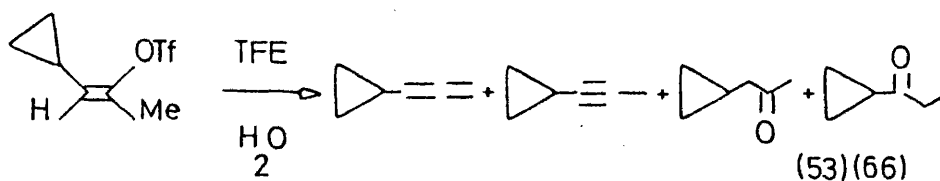
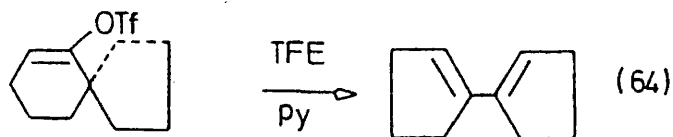


C) Transposiciones

Las hay de muy diversos tipos. Entre ellos cabe citar las transposiciones hacia el doble enlace y a través de este (63).



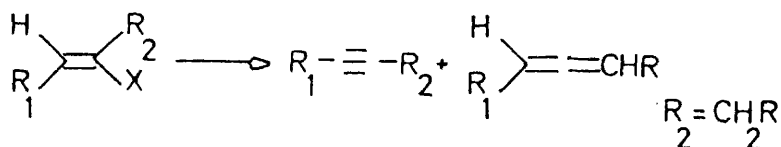
La fuerza impulsora de estas transposiciones es la tendencia a formar el carbocatión más estable. Las transposiciones pueden transcurrir con migraciones de grupos como hidruro, alquilo o arilo.



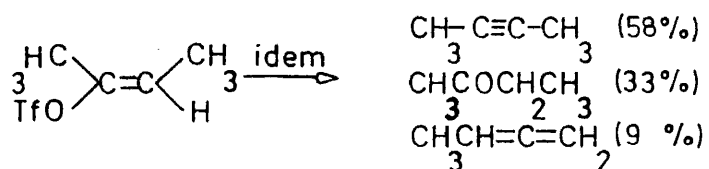
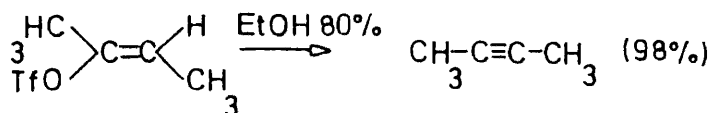
Además del mecanismo S_N1 que acabamos de exponer para la solvolisis de triflatos de vinilo, pueden presentarse otros procesos en condiciones solvolíticas:

ii) Eliminación tipo E2

Se observa en el caso de que el sustrato vinílico posea un átomo de hidrógeno en trans respecto del grupo saliente



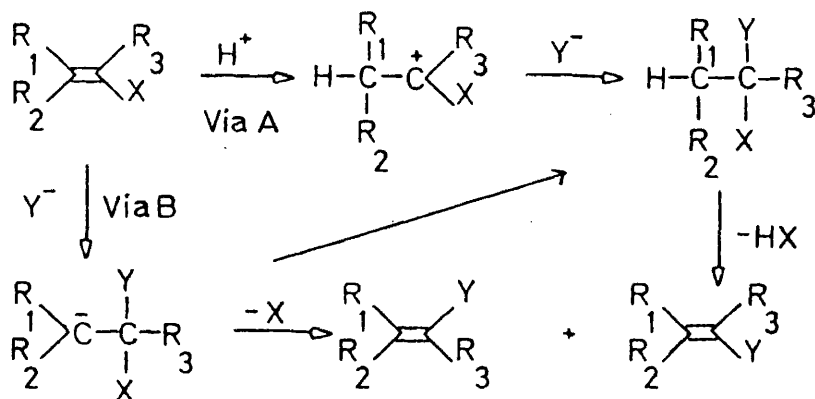
En el caso de triflatos vinílicos aún no se ha estudiado de forma sistemática, aunque reviste interés desde el punto de vista sintético al permitir con facilidad la transformación de carbonilo a alquino. Es un proceso favorecido por los medios alcalinos fuertes, como todo proceso de eliminación y por un hidrógeno en trans. Así, P.J. Stang et al. (18) encuentran que en la solvolisis del triflato de (Z)-2-butenilo-2, el tanto por ciento de eliminación es superior al encontrado para el isómero (E).



111) Proceso de adición-eliminación

Puede describirse según el siguiente esquema:

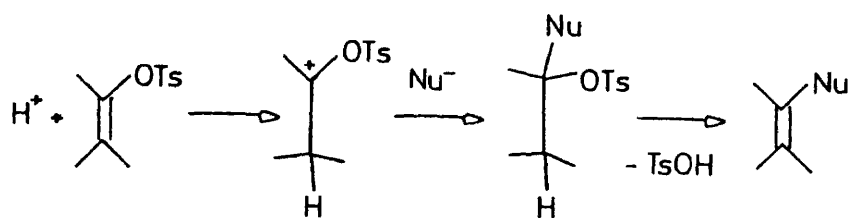
Esquema 8



La vía A, sería un proceso de adición electrófila-eliminación, cuya velocidad estaría controlada por el pH del medio, dando lugar a productos de intercambio isotópico si se lleva a cabo en disolventes tales como CH₃COOD o CF₃CH₂OD, siempre que R₁ o R₂ sea hidrógeno.

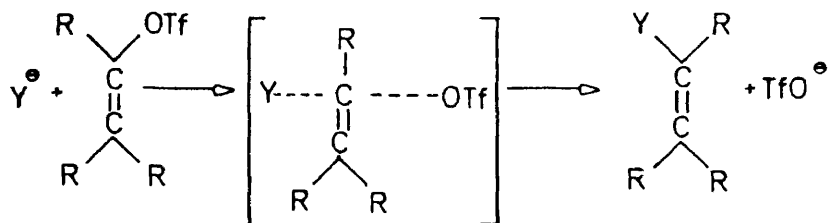
La vía B sería un proceso alternativo de adición nucleófila-eliminación con una cinética de 2º orden y una velocidad muy influenciada por la adición de nucleófilos fuertes.

En el caso de triflatos no se observan estos mecanismos y solamente se verifica la vía A en alguna extensión en la formolisis de tosilatos de vinilo (51) (68) debido al mayor efecto estabilizante del grupo -OTs con respecto al grupo triflato, ya que el primero posee un mayor efecto + K.



En la discusión de resultados de este capítulo se presenta el primer ejemplo de un sustrato vinílico que solvolyse a través de un mecanismo $\text{A}_{\text{N}}-\text{E}$.

iiii) Solvolisis vía $\text{S}_{\text{N}}2$

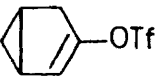
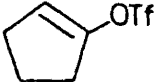
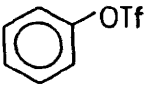
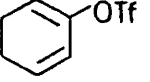


Cálculos realizados por el método HMO revelan una relativa dificultad para este tipo de procesos en derivados vinílicos (69).

En la bibliografía no se ha demostrado experimentalmente hasta ahora la existencia de un tal proceso S_N2 para triflatos vinílicos.

iiii) Solvolisis por ataque nucleófilo al azufre (fisión O-S)

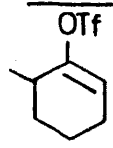
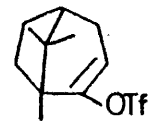
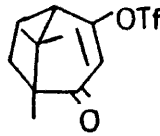
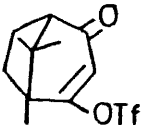
Solamente se produce este proceso en la solvolisis de sulfonatos, para casos muy especiales como en ciertos tosilatos cíclicos (70). En la solvolisis de triflatos solamente se ha detectado en los triflatos arílicos y en los triflatos vinílicos que debido a su estructura están imposibilitados para formar un catión vinilo plano. Se trata de un proceso extremadamente lento, que sólo se produce cuando no se puede experimentar el proceso S_N1 usual, estando favorecido por medios alcalinos fuertes.

Sustrato	Disolvente	Temperatura	$K(sg^{-1})$	Ref.
	60% EtOH	93°C	2º orden no determinada	(71)
	50% EtOH	70°C	$1,0 \times 10^{-9}$	(54)
	CH ₃ OH, Et ₃ N	150°C (21 días)	no determinada	(27)
			producto: 100% fenol	
	TFE	130°C (20 días)	inalterado	(24)

II.2.b. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en la presente Memoria sobre solvolisis de tri-
flatos de vinilo se exponen a continuación en las tablas 3 y 4.

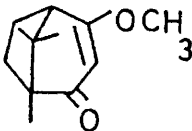
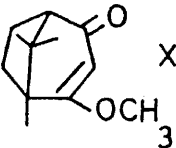
Tabla 3

Sustrato	Medio	Temperatura	Tiempo
 VI	50% EtOH, TEA	125°C	1 Semana
 XIV	50% EtOH	"	"
 XV	50% EtOH	100°C	"
 XVI	50% EtOH, TEA	"	"
	50% EtOH	"	"

Sustrato	Medio	Temperatura	Tiempo
XVI	50% EtOH, TEA	100°C	1 Semana
XV	$\text{CH}_3\text{O}^-/\text{CH}_3\text{OH}$	"	100 horas
XVI	"	"	"

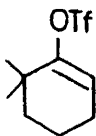
Tabla 4

Sustrato	Medio	Productos formados
VI	50% EtOH, TEA	 <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;"> X 45% </div> <div style="text-align: center;"> XLIX 22% </div> <div style="text-align: center;"> LXV 24% </div> <div style="text-align: center;"> L 7% </div> </div>
XIV	50% EtOH	 II (100%)
XIV	50% EtOH, TEA	 II (80%) + LI (5%)
XV	50% EtOH	 III (80%) + LII (10%)
XV	50% EtOH, TEA	 III (65%)
XVI	50% EtOH	 III (80%) + LIII (15%)
XVI	50% EtOH, TEA	 III (65%)

Sustrato	Medio	Productos formados
XV	$\text{CH}_3\text{O}^-/\text{CH}_3\text{OH}$	 XXXVIII (100%)
XVI	"	 XXXIX (100%)

Los resultados cinéticos, determinados potenciométricamente (véase parte experimental), se recogen en la siguiente tabla; todos ellos se obtuvieron empleando 50% EtOH como disolvente.

Tabla 5

Sustrato y Ref.	Temperatura	$k(\text{seg}^{-1})$	$\Delta H^{\ddagger}(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S^{\ddagger}(\text{u.e.})$
 LVII VI	(54) 75,15	$(3,43 \pm 0,19) \times 10^{-5}$	27,2	-1,2
	100,16	$(5,44 \pm 0,12) \times 10^{-4}$		
	90,0	$(8,56 \pm 0,40) \times 10^{-6}$	28,3	-4,0
	100,0	$2,76 \times 10^{-5} (\text{e})$		
	126,2	$(3,23 \pm 0,22) \times 10^{-4}$		
IV	(54) 100,00	$5,47 \times 10^{-7} (\text{e})$	31,2	-4,1
	125,15	$(8,16 \pm 0,16) \times 10^{-6}$		
XIV	101,5	$(1,15 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	11,8	-54,2
	116,7	$(2,77 \pm 0,17) \times 10^{-6}$		
	133,5	$(4,49 \pm 0,33) \times 10^{-6}$		
XIV/Et ₃ N 3M	90,0	$2,52 \times 10^{-6}$		
XIV/LiCl 7M	90,0	$5,02 \times 10^{-6}$		
XV	126,2	$(3,14 \pm 0,07) \times 10^{-5}$	11,7	-50,3
	90,0	$(6,70 \pm 0,03) \times 10^{-6}$		
XV/LiCl 7M	90,0	$7,90 \times 10^{-6}$		

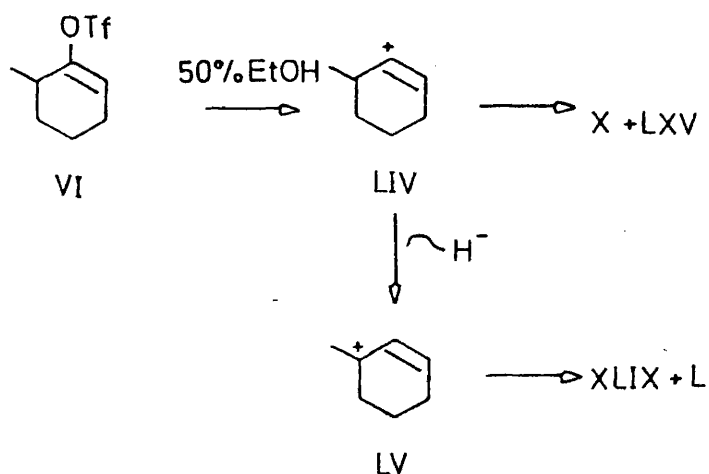
Sustrato y Ref.	Temperatura	$K(\text{sg}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S^\ddagger(\text{u.s.})$
XVI	104,4	$(9,74 \pm 0,86) \times 10^{-6}$		
	90,0	$(5,79 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	8,8	-58,4
XVI/LiCl 7M	90,0	$6,82 \times 10^{-6}$		

(8) Calculado por extrapolación.

A continuación pasaremos revisión detallada a los resultados obtenidos.

1) Solvolisis de VI

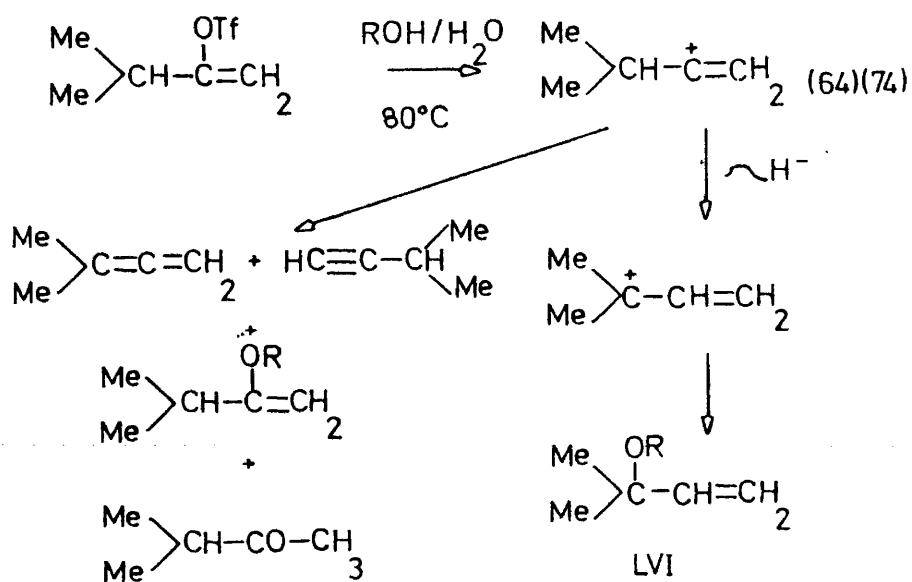
Como se observa por los resultados de la tabla 4, sólo puede explicarse la formación de XLIX y L como productos derivados del ataque del medio nucleófilo a un carbocatión resultante de la transposición del catión derivado de VI, formado mediante un proceso S_N1 , consistente en la emigración de un ión hidruro.



Es decir, LV se forma por transposición de LIV a través de una migración de hidruro. Este tipo de transposiciones son frecuentes en los cationes carbonio (72), con una barrera energética entre el sustrato original y el transpuesto no superior a las 4 Kcal/mol (73).

En general estas transposiciones, que conducen de un catión vinilo a uno alílico, están muy influenciadas por la nucleofilia y polaridad del disolvente, por la temperatura y por la estereoquímica de los productos iniciales y finales.

Como ejemplos tomados de la bibliografía, podemos citar los siguientes:

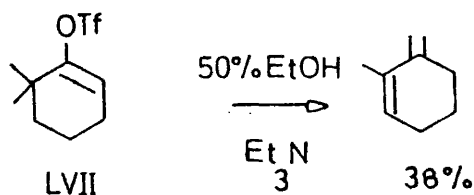


Aunque la proporción de los productos varía con el disolvente (es máxima la proporción de LVI empleando TFE absoluto, debido a su gran poder ionizante y baja nucleofilia), el tanto por ciento de producto transpuesto no es nunca superior al 17%, lo cual indica que la vida media de los cationes vinílicos es inferior a la necesaria para su transposición, capturándose por el disolvente o verificándose otros procesos en competencia. Unicamente son importantes las migraciones 1,2 de hidruro en cationes vinilo cuando no existen reacciones competitivas, eliminaciones o ataque nucleófilo del medio, con la transposición, como se ha comprobado en la protonación de alquinos con $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ en SO_2 (75).

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, en nuestro caso es superior la proporción de productos derivados del catión vinilo no transpuesto (69%) a la proporción de productos derivados del catión transpuesto (29%).

Respecto al ataque por parte del disolvente se observan como mayoritarios los productos derivados del ataque nucleófilo del agua (67%) frente al 31% de productos formados por ataque del etanol. Ello puede explicarse teniendo en cuenta la mayor energía de solvatación de los estados de transición correspondientes al ataque del agua, a pesar de ser menos nucleófila que el etanol.

Es de destacar, por último, la ausencia de productos de eliminación (seguramente por ello es relativamente elevado el tanto por ciento de productos transpuestos), al contrario de lo que sucede con triflatos de estructura parecida, como en el caso del triflato de 6,6-dimetilciclohexen-1-ilo-1 en el que se forma un catión terciario impedido estéricamente, y debido al empleo de un medio tamponado (54).



11) Cinética de solvolisis de VI (Tabla 5)

Hanack, Scheleyer, Stang et al., observaron que el triflato de 6,6-dimetilciclohexen-1-ilo-1-(LVII) solvoliza más rápidamente que el triflato de 1-ciclohexen-1-ilo (IV)(54). No llegaron a determinar la causa de esta aceleración anquímica aunque apuntan como factores primordiales, la presencia de efectos inductivos de magnitud excepcionalmente grande y la tensión F entre los grupos metilo y el grupo saliente.

García Martínez, Subramanian et al., demostraron que la tensión F no desempeña un papel importante, ni siquiera en la solvolisis de triflatos cabeza de puente con esqueleto hidrocarbonado rígido (76).

Por consiguiente, la aceleración gradual que se observa al aumentar la sustitución en 6, es decir de IV a VI y a LVII, parece ser de naturaleza electrónica. Con objeto de estudiar dicha aceleración, hemos sometido los datos de la tabla 5, a un análisis en términos de la ecuación de Taft (77).

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho^* r^*$$

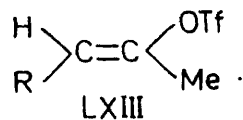
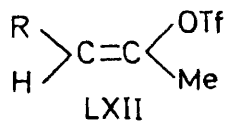
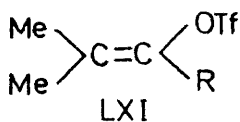
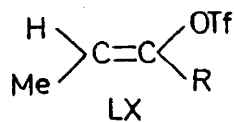
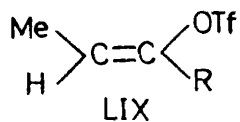
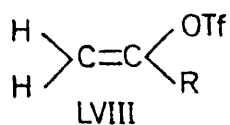
A IV, VI y LVII se asignan los valores de $\rho^* = -0,30$, $-0,19$ y $-0,10$ correspondientes a los grupos t-Bu, i-Pr y Et respectivamente, siendo K_0 el valor de la constante de IV en 50% EtOH a 100°C. El excelente grado de correlación obtenido ($r = 0,98$) es una prueba directa de que la aceleración anquímica es debida a un efecto inductivo, al menos mayoritariamente.

Es de destacar el valor sorprendentemente bajo de $\rho^* = -5,84$; por ello la solvolisis de triflatos de ciclohexenilo es un proceso muy sensible a variaciones en el efecto inductivo, si se tiene en cuenta que en el caso de los triflatos cabeza de puente $\rho^* = 0$ (76) y en el de los cloruros de alquilo terciarios $\rho^* = -3,29$ (78).

En el caso de triflatos vinílicos de tipo acíclico se observa el mismo efecto, como se puede ver en los siguientes ejemplos:

Tabla 6

Efecto de la sustitución alquílica en la solvolisis de triflatos de vinilo en 50% EtOH a 75°C (79) (80).



$K_{relv.}$			
Compuesto	$R=CH_3$	$R=CH_2CH_3$	$R=1-C_3H_7$
LVIII	1	2,49(n-Bu)	2,51
LIX	1	1,3	2,46
LX	1	5,59	44,5
LXI	1	7,58	83,3
LXII	1	0,97	2,17
LXIII	1	2,97	7,71

Realizando el estudio pertinente en términos de la ecuación de Taft, Scheleyer, Stang, Hanack et al., elaboran las siguientes conclusiones :

Para sustratos del tipo LX, LXI y LXIII los valores de ρ^* son -5,6, -4,7 y -4,2 respectivamente; por el contrario los valores de ρ^* para LVIII, LIX y LXII son pequeños (-1,4, -2,0 y -1,7 respectivamente). Estos últimos pueden experimentar una asistencia por parte del disolvente, que falta en los triflatos cíclicos y en los estéricamente impedidos por el lado opuesto al del grupo saliente, como LX, LXI y LXIII, lo que paliaría su deficiencia electrónica, manteniendo un valor de ρ^* más similar a los derivados alquílicos no impedidos.

Resumiendo, los valores de ρ^* para diferentes sustratos son los siguientes:

Tabla 7

*
P

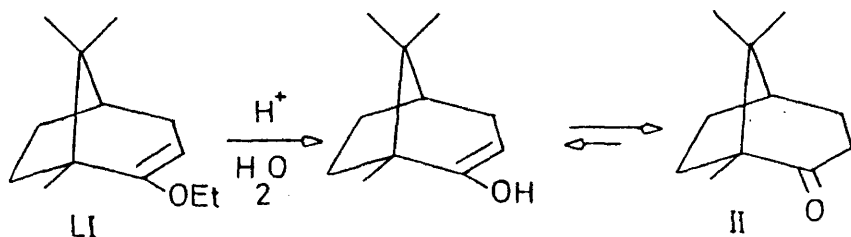
<u>Tipo de compuesto</u>	
Cloruros alquílicos terciarios	-3,3 (80% EtOH) (78)
Cloruros alquílicos secundarios	0 a -7 (CF ₃ COOH) (79) (80)
	-1,6 (50% EtOH) (79) (80)
Triflatos cabeza de puente	0 (60% EtOH) (76)
Triflatos vinílicos alquílicos	-4,8 (50% EtOH) (79) (80)
Triflatos vinílicos cíclicos (Ciclohexenilícos)	-5,8 (50% EtOH) (81)

Como se observa, excepción hecha de la solvolisis en ácido trifluoracético de cloruros alquílicos secundarios, el valor encontrado para IV, V y LVII es el más alto ahora registrado.

iii) Solvolisis y cinética de XIV

Como se observa en las tablas 4 y 5, la solvolisis de XIV da resultados ligeramente diferentes al realizar esta en un medio al que se añadió TEA, como base tamponante o en su ausencia.

El hecho de que se forme LI, aunque en baja proporción (5%), cuando la solvolisis se verifica en medio tamponado, es de atribuir a que en medio neutro o alcalino LI es estable; por el contrario en medio ácido, cuando no se tampona, LI, como los demás éteres vinílicos, sufre una hidrólisis dando lugar a II:

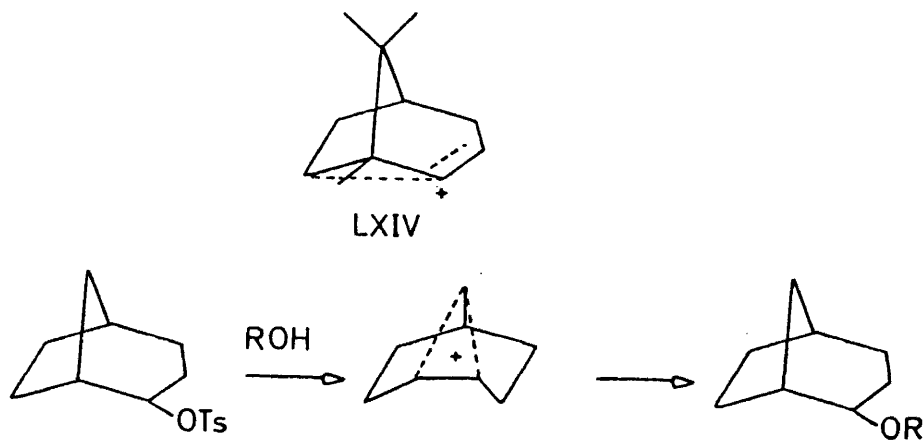


El aumento de velocidad de solvolisis observado en presencia de TEA o de LiCl puede interpretarse como resultado de un efecto salino, delatando por tanto un proceso S_N1 .

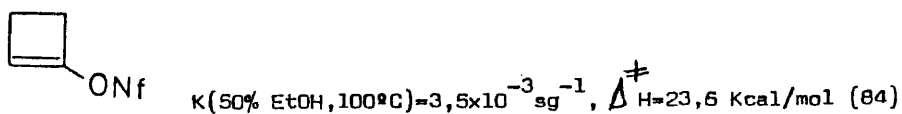
El valor extraordinariamente bajo de ΔS^\ddagger , en relación al de otros procesos S_N1 (véase tabla 5), sugiere una diferencia entre el mecanismo de solvolisis de XIV y el del resto de los triflatos cíclicos, que nosotros explicamos como debido a la asistencia del enlace $\nabla(C_7-C_8)$; en otras palabras, la solvo-

lisis parece transcurrir con formación de un catión vinilo no clásico LXIV. La asistencia ∇ es limitada, no conduciendo a transposición, puesto que esta daría lugar a una olefina Saytzeff. Dicho de otro modo: la topología del catión LXIV no permite un solapamiento eficaz del orbital vacante sobre el C_2 con el enlace ∇ .

Según Goering y Fickes (82), la solvolisis de tosilatos de homonorborno-2 transcurre con la formación intermedia de cationes carbonio de un modo análogo a la de derivados norbornílicos. Conviene advertir que en ambos casos los resultados pueden explicarse como resultante de un equilibrio rápido entre cationes clásicos.



Hasta la fecha, en la química de triflatos y nonaflatos, solamente es conocido el caso del nonaflato de ciclobutenilo, como sustrato que solvoliza vía catión carbonio (83).

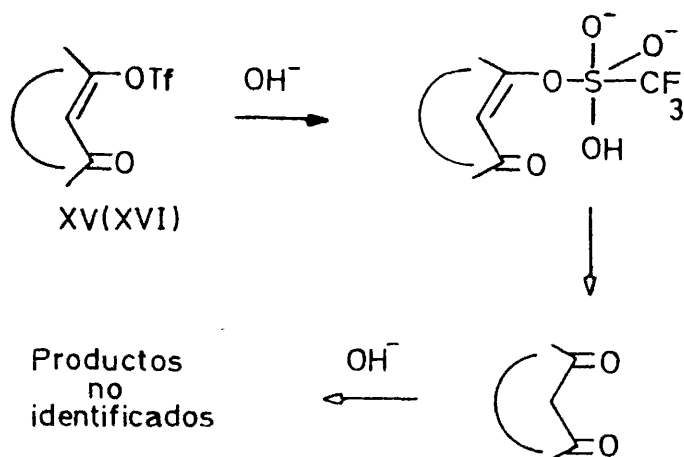


iiii) Solvolisis y cinética de XV y XVI

En ambos casos la solvolisis transcurre con formación de III y los correspondientes éteres, en una mayor proporción que en el caso de XIV. Tamponando con TEA (empleando una concentración molar triple que la del triflato), se forma únicamente III aunque con bajo rendimiento, debido a que III es inestable en medio alcalino, dando lugar a productos no identificados con detalle; estos mismos productos se obtienen al tratar III con TEA en condiciones solvolíticas.

Las constantes de velocidad de solvolisis de XV y XVI son similares a las medidas para XIV, lo cual no parece compatible con un mecanismo S_N1 para XV y XVI, ya que darían un carbocatión mucho más inestable que el resultante de XIV, debido al efecto $-K$ del grupo carbonilo. Los valores tan bajos de las entropías de activación correspondientes, similares a las determinadas para XIV, sugieren un mecanismo de tipo bimolecular para la solvolisis de XV y XVI, pudiendo consistir en:

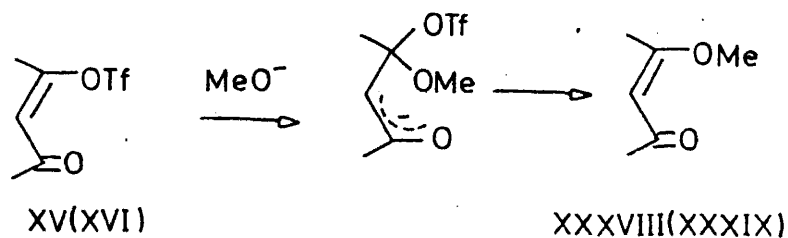
a) Proceso de fisión S-O, según el esquema siguiente



Este proceso se ha observado para los triflatos de vinilo y arilo cuya solvolisis S_N1 daría lugar también a cationes vinilo inestables; sin embargo los valores de k , aún en presencia de bases fuertes son muy inferiores a las observadas para XV y XVI. Por otro lado, si se solvolizan en $MeO^-/MeOH$ se obtienen los correspondientes éteres vinílicos en lugar de los productos de reacción de III en medio alcalino, lo cual es también una prueba concluyente en contra de la fisión S-O.

b) Mecanismo de adición-eliminación (Ad_N-E)

Este proceso estará favorecido por el efecto $-K$ del grupo carbonilo, respondiendo al siguiente esquema:



En el caso de la solvolisis en 50% EtOH también podría adicionarse el agua, lo que explicaría la formación de III.

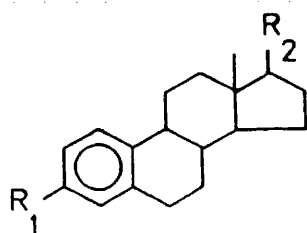
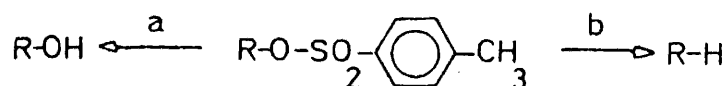
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, tanto cinéticos como sobre los productos de reacción, se puede llegar a la conclusión de que el mecanismo Ad_N-E es el correcto, siendo ello de interés, pues se trata de la primera vez que se observa en un triflato de vinilo.

II.3. Reactividad de sulfonatos de arilo y vinilo frente a la hidrogenación catalítica. Nuevo procedimiento de reducción del grupo carbonilo a metileno.

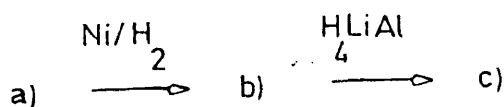
II.3.a. Introducción y antecedentes bibliográficos.

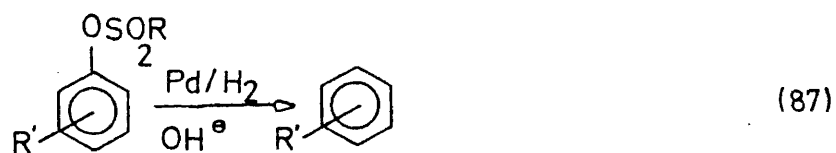
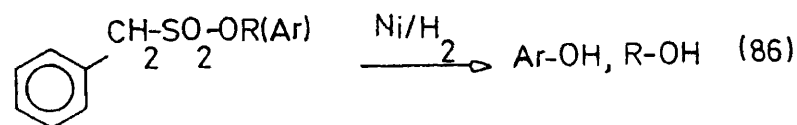
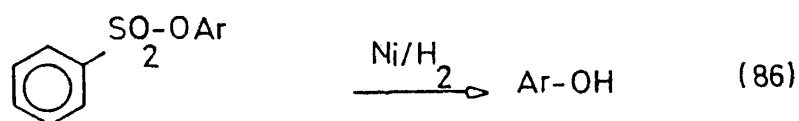
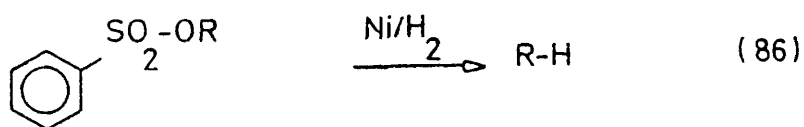
Hasta la fecha el estudio de las reacciones de reducción de los esteres sulfónicos se ha limitado a los tosilatos de alquilo y arilo frente a la hidrogenación catalítica y al hidruro de litio y aluminio. Los resultados obtenidos dependen tanto del sustrato como de las condiciones experimentales.

La hidrogenación catalítica de tosilatos puede conducir al alcohol correspondiente a través de un proceso de fisión S-O (a) o al hidrocarburo resultante de un proceso de fisión C-O (b), como vemos en los siguientes ejemplos:



- a) $\text{R}_1 = \text{OTs}$ $\text{R}_2 = \text{O}$
 b) $\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = \text{O}$ (85)
 c) $\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = \beta\text{-OH}$





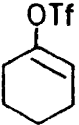

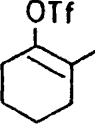

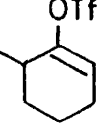

Los resultados correspondientes a la reacción con H_4LiAl se expondrán en el siguiente capítulo.

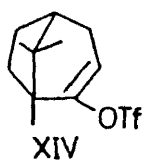
Como se observa, la hidrogenación catalítica de ésteres sulfónicos no es una reacción de resultados fácilmente predecibles; nosotros hemos realizado una serie de hidrogenaciones de triflatos vinílicos con el fin de aclarar el mecanismo de esta reacción y poder aportar nuevos datos sobre la reactividad de los triflatos de vinilo.

II.3.b. Resultados y discusión.

En la tabla 8 se exponen los resultados obtenidos en la hidrogenación de triflatos de vinilo, así como la hidrogenación de otros tipos de triflatos con objeto de servir de término de comparación.

Tabla 8

Sustrato	Condiciones experimentales	Producto	Ref.
 IV	a)	 100% LXVI	
 V	a)	No reacciona	
V	b)	 100% LXVII	
 VI	a)	 100% LXVII	



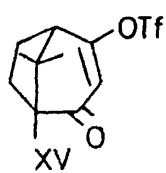
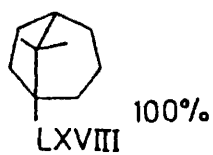
a) No reacciona

XIV

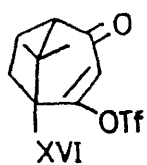
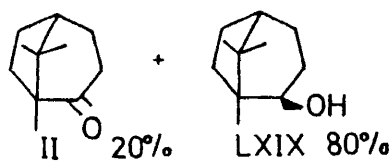
c) No reacciona

XIV

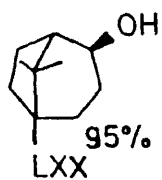
b)

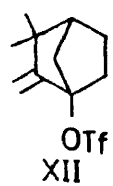


a)

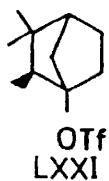


a)

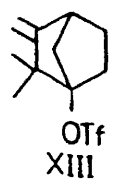




d)



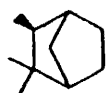
(88)



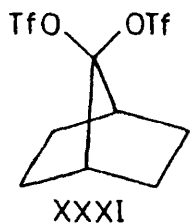
d)



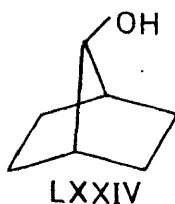
+



(88)



a)



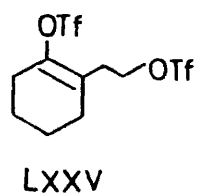
(32)

XXXI

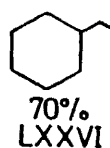
e)

No reacciona

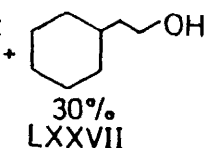
(32)



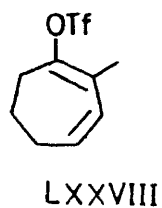
a)



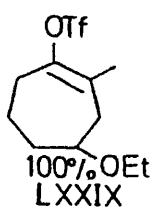
+



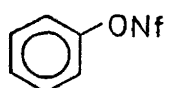
(89)



a)



(90)



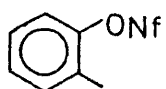
LXXX

f)



100%
LXXXI

(91)



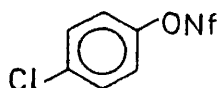
LXXXII

f)



100%
LXXXIII

(91)

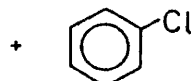


LXXXIV

f)

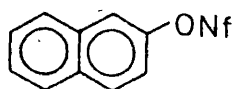


51%
LXXXI



33%
LXXXV

(91)



LXXXVI

f)

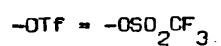
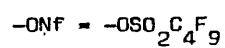


100%
LXXXVII

(91)

Condiciones experimentales:

- a) Ni-Raney, 96% EtOH, 48 horas, P y Tª ambiente.
- b) PtO₂, 96% EtOH, 48 horas P y Tª ambiente.
- c) Pd/C al 10%, 96% EtOH, 48 horas, 3 Atm y Tª ambiente.
- d) Ni-Raney, 96% EtOH, 48 horas, 3 Atm y Tª ambiente.
- e) PtO₂, n-pentano, 48 horas, P y Tª ambiente.
- f) Pd/C al 10%, MeOH, TEA, 10 horas, P y Tª ambiente.



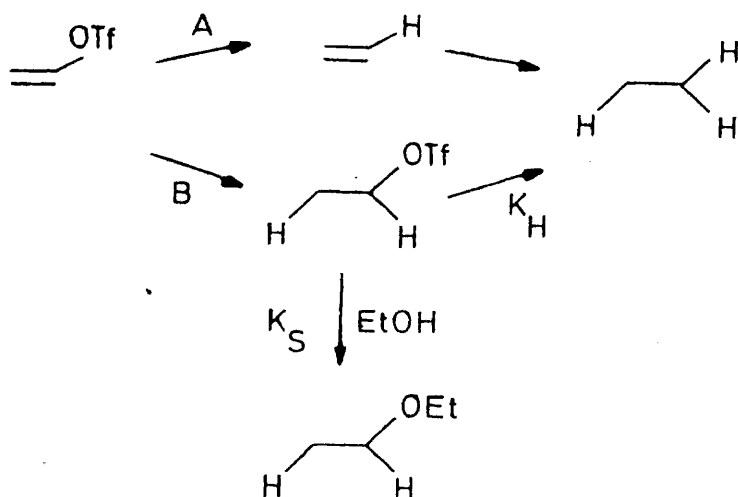
Como se observa en los resultados expuestos en la tabla 8, la hidrogenación catalítica de triflatos de vinilo en condiciones adecuadas, conduce con rendimientos prácticamente cuantitativos a los correspondientes hidrocarburos. Aunque son aún pocos los casos estudiados podemos enunciar ya, ciertas correlaciones entre estructura y reactividad:

i) El PtO_2 es menos sensible al impedimento estérico que el Ni-Raney o el Pd, pues IV y VI se reducen en condiciones en las cuales V queda inalterado necesitando PtO_2 para hidrogenarse.

ii) La conjugación con un grupo carbonilo favorece la hidrogenación, pues XV y XVI se reducen en las condiciones en las cuales XIV no lo hace.

iii) La presencia de un grupo polar, $-\text{OR}$ o $-\text{OH}$, en las proximidades del doble enlace favorece la reducción (véase más adelante).

En principio podemos suponer dos mecanismos distintos para la hidrogenación catalítica de triflatos de vinilo.



Una decisión entre ambas posibilidades, podría adoptarse a partir del aislamiento, a cortos tiempos de reacción, de los posibles productos intermedios como son olefinas, triflatos alquílicos y éteres formados en la etanolisis de estos últimos. En ninguno de los casos estudiados por nosotros, se ha detectado la formación de dichos productos, lo cual sugiere que el segundo paso del proceso es muy rápido en comparación con la escala de tiempos de los procesos de adsorción. Como se sabe, las olefinas no se reducen a gran velocidad (92), lo cual nos lleva a pensar en la vía B, como la que sigue el proceso de hidrogenación catalítica de triflatos de vinilo.

Se trataría, entonces, de un primer paso lento, que determina la velocidad global, que consiste en la hidrogenación del enlace $\pi(C=C)$ para formar un triflato alquílico saturado. Este a su vez, sufre la hidrogenólisis del enlace $\angle(O-C)$ rápidamente para formar el correspondiente hidrocarburo. Aunque los triflatos alquílicos solvolizan muy rápidamente (59), llegando a solvolizar incluso en condiciones suaves en éter etílico o benceno (93), el proceso de hidrogenólisis del enlace $\angle(O-C)$ del producto adsorbido en la superficie del catalizador, debe ser aún más rápido ($k_H \gg k_S$), no llegando a establecerse competencia entre ambos mecanismos.

Por tanto, si aceptamos la vía B como mecanismo de la reacción, es normal suponer, como antes se indicó, que la sustitución alquílica del doble enlace y la conjugación de este afectan la velocidad de hidrogenación.

En el caso de triflatos y nonaflatos alílicos, el proceso consiste en una fisión del enlace $\angle(O-C^{sp})$, puesto que se obtiene un hidrocarburo aromático.

En el caso de triflatos cabeza de puente (Véase tabla 8) también se da la fisión $\angle(O-C)$, pero necesita de condiciones experimentales más drásticas, seguramente debida al impedimento estérico. Cuando el impedimento estérico hace imposible la fisión $\angle(O-C)$, no se observa reacción como en el caso de XXXI (condiciones e). La formación de LXXIV bajo las condiciones a, puede explicarse como resultante de una hidrólisis de XXXI por el agua adsorbida

en la superficie del catalizador (Ni-Raney W-2). De un modo similar puede explicarse la formación de LXXVI y LXXVII en la hidrogenación de LXXV.

Este hecho parece poner de manifiesto la existencia de un comportamiento diferencial entre el grupo triflato de alquilo preexistente en la molécula y el formado "in situ" por reducción del doble enlace, atribuible a que las zonas de la superficie del catalizador activas para la hidrogenación del doble enlace, no contienen agua o etanol adsorbidos.

La presencia de un grupo polar en las proximidades del doble enlace favorece la hidrogenación catalítica con Ni-Raney, pues se observa reducción de LXXV, a diferencia de otros dobles enlaces tetrasustituídos (como en el caso de V). Ello puede explicarse como debido a un efecto de anclaje (95).

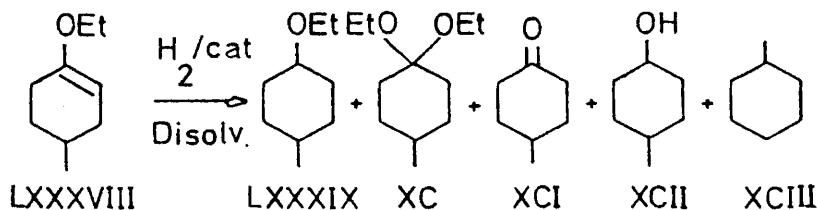
Por último cabe mencionar la hidrogenación de LXXVIII, en la cual, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, no se efectúa la reducción con Ni-Raney por impedimento estérico y falta de grupo polar próximo. La sorprendente adición de etanol indica que el grupo triflilvinilideno se comporta como un grupo carbonilo, dando lugar a una adición electrófila de etanol al extremo de la conjugación (adición Michael) con la formación de LXXIX como único producto.

En el caso de la hidrogenación catalítica de nonaflatos (91), se ha observado que el proceso se acelera por adición de TEA al medio, ya que esta base captura el ácido nonáflíco formado (NfOH); el proceso que se pueda realizar en agua como disolvente, cuando no se efectúa en medio tamponado sufre un espectacular retraso, pasando el tiempo de reacción de unas horas a varios días, para conseguir un 100% de rendimiento.

II.3.c. Nuevo método de reducción del grupo carbonilo a metileno.

Como se observa en los resultados recogidos en la tabla 8, la hidrogenación catalítica de triflatos de vinilo conduce a hidrocarburos con muy altos rendimientos; dado que los triflatos pueden obtenerse de forma muy fácil a partir de los correspondientes compuestos carbonílicos, se puede considerar la hidrogenación de triflatos de vinilo como un método, en dos pasos, de reducción del grupo carbonilo a metileno con rendimientos muy satisfactorios.

La facilidad de hidrogenólisis del enlace $\nabla (O-C^{sp})$ y, en contraste, la lentitud de hidrogenólisis de un enlace $\nabla (S-O)$, hacen que el grupo triflate sea el más adecuado para conseguir la reducción del grupo carbonilo a metileno. En otros tipos de derivados vinílicos no suelen concurrir ambas circunstancias, dando lugar a mezclas de productos, como el éter vinílico que se muestra en el siguiente ejemplo (94):



Las proporciones relativas de los productos varían con el tipo de catalizador y con el disolvente como se detalla en la tabla siguiente.

Tabla 9

Composición de los productos

Catalizador	Disolvente	LXXXIX	XC	XCI	XCII	XCIII
Ru	EtOH	76,0	5,1	0,0	16,4	2,7
Rh	"	59,5	1,4	0,0	30,8	8,3
Pd	"	96,0	3,7	0,0	0,0	0,3
Os	"	67,4	8,9	0,0	0,8	20,8
Ir	"	75,5	11,7	0,0	2,2	10,9
Pt	"	46,3	0,0	0,0	14,6	39,1
Ru	t-BuOH	96,2	2,7	0,0	0,74	0,45
Rh	"	96,3	0,17	0,11	2,3	1,1
Pd	"	91,8	0,61	6,8	0,0	0,73
Os	"	87,3	1,9	0,0	1,3	9,1
Pt	"	40,1	0,0	0,0	1,46	58,4
Ru	i-Pr ₂ O	96,8	2,2	0,0	0,92	0,14
Rh	"	94,6	0,0	0,0	5,1	0,34
Pd	"	79,6	5,2	14,8	0,0	0,06
Os	"	94,8	1,9	0,3	1,42	1,7
Ir	"	92,9	1,8	0,0	0,88	4,4
Pt	"	63,9	4,1	3,2	0,0	27,8

En este caso, la fisión del enlace $\sqrt{\text{C-O}}$ alílico, equivalente a la fisión " (S-O) en triflatos, transcurre con facilidad, dando lugar a la formación de productos como XCI y XCII. Es de notar que también en los ésteres vinílicos es el Pt el catalizador que mayores rendimientos en hidrogenolisis da, mien-

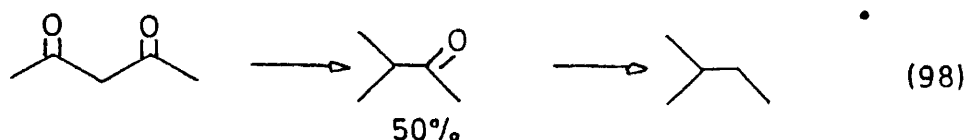
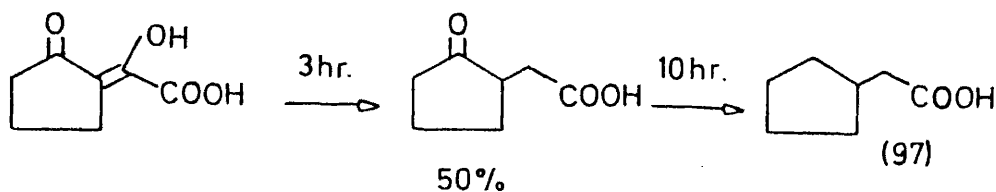
tras que el Pd es el catalizador ideal para las hidrogenaciones; este orden de preferencia se invierte para la reducción de funciones alílicas y bencílicas (95).

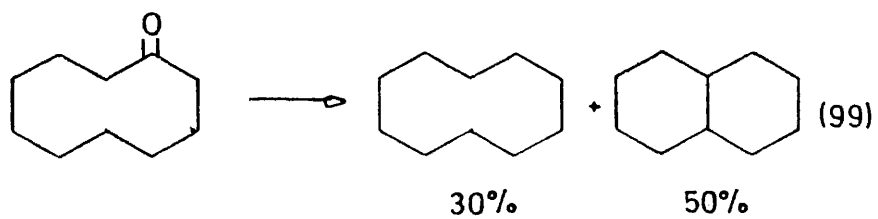
Hoy en día son numerosos los procedimientos de que dispone el químico orgánico para conseguir la reducción del grupo carbonilo a metileno. Por desgracia y como veremos posteriormente, ninguno de los métodos, ni clásicos ni modernos, son de aplicación general, no estando exentos de reacciones secundarias que dan lugar a reducciones parciales a olefinas y a transposiciones especialmente en el caso de carbonilos impedidos estéricamente.

A continuación pasaremos revista a los métodos más conocidos y empleados de reducción del grupo carbonilo, comentando escuetamente sus ventajas e inconvenientes.

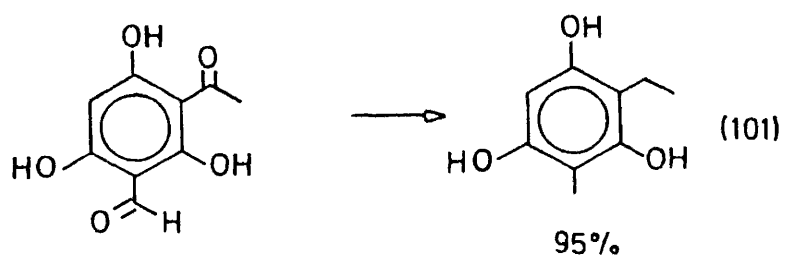
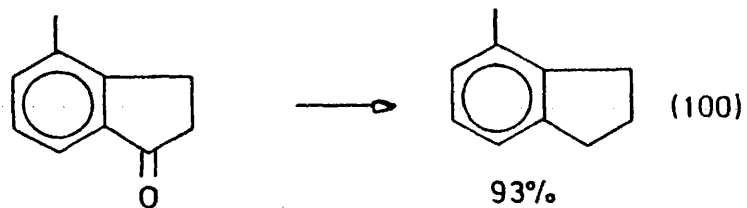
A) Reducción de Clemmensen (96)

Se realiza con Zn/Hg en medio acuoso ácido fuerte. El mecanismo del proceso no está todavía totalmente aclarado. Requiere largos tiempos de reacción. Los grupos impedidos estéricamente no se reducen; entre las reacciones secundarias más comunes que acompañan a este proceso encontramos: reducción de dobles enlaces conjugados con el grupo carbonilo, isomerizaciones de doble enlace, eliminaciones, transposiciones y formación de productos de condensación aldólica.

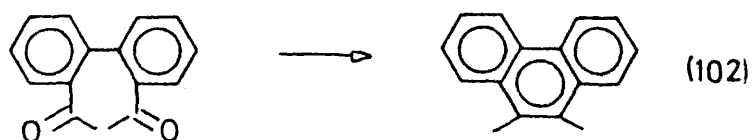




Actualmente su uso está restringido a la reducción de indanonas y diarilcetonas o alquilarilcetonas.

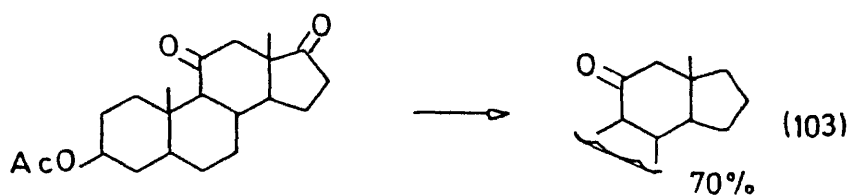


Aunque también se observan transposiciones:

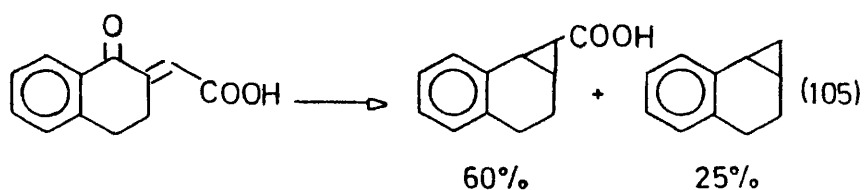


B) Reducción de Wolff-Kishner (96)

Se lleva a cabo con hidrato de hidrazina, degradándose la correspondiente hidrazona con una base fuerte en un disolvente de alto punto de ebullición (EG, DEG, TEG). Aunque hoy en día se conocen nuevas variantes como las de Huang-Minlon, Barton, Nagata y Gram, los carbonilos impedidos estéricamente no son reducidos como se observa en el caso de los 11-cetoesteroides (103)



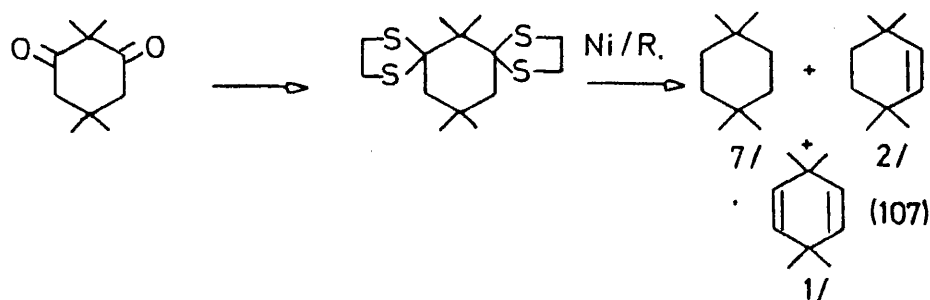
Produce este procedimiento de reducción isomerizaciones, eliminaciones y en el caso de carbonilos α - β insaturados formación de derivados pirazólicos e hidrocarburos ciclopropánicos.



Todas estas reacciones secundarias, que conducen a productos no deseados en la reducción, son debidas al mecanismo de la reacción, que transcurre a través de carbaniones o carbenos (106).

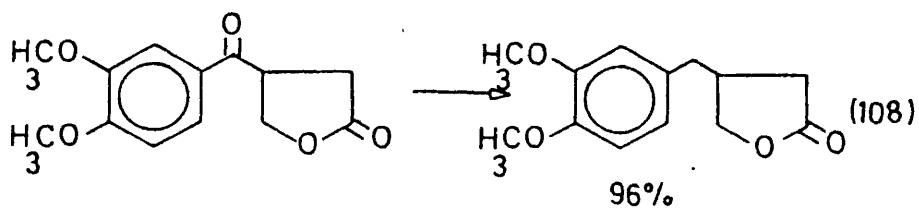
C) Desulfuración de ditiolanos (96)

Los ditiolanos, excepto para el caso de carbonilos impedidos estéricamente, se forman con buenos rendimientos (96), y pueden desulfurarse por acción catalítica del Ni-Raney o por reacción química con sistemas como Li/EtNH_2 , $\text{NH}_2\text{-NH}_2/\text{KOH, DEG}$. Suelen producirse eliminaciones en dichas desulfuraciones, como reacciones secundarias:



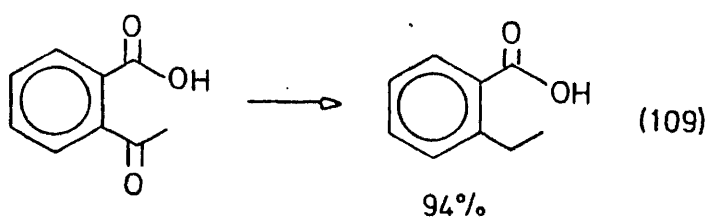
D) Hidrogenolisis directa del grupo carbonilo (96)

Este método sólo es válido para diaril y alquilarilcetonas. Son necesarias condiciones drásticas de presión, temperatura y pH ácido, usándose como catalizador el Pd/C.



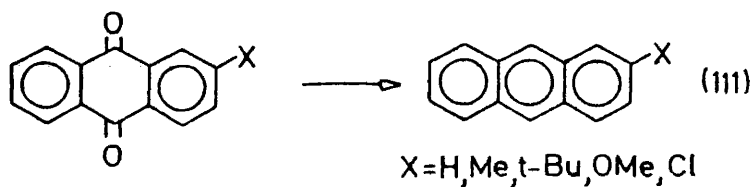
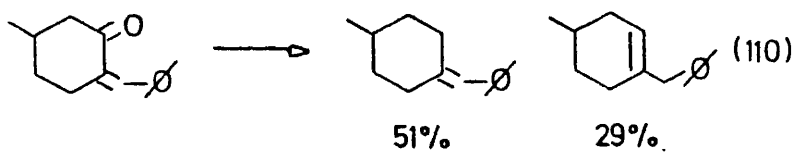
E) Reducción con I_2 y fósforo rojo (96).

Solamente aplicable al caso de alquilarilcetonas sencillas:



F) Reducción con hidruros metálicos complejos (96).

Es de uso frecuente el sistema $\text{H}_4\text{LiAl}/\text{AlCl}_3$ para sustratos aromáticos con grupos electrodonadores. Para quinonas se emplea el sistema $\text{BH}_4\text{Na}/\text{AlCl}_3$.

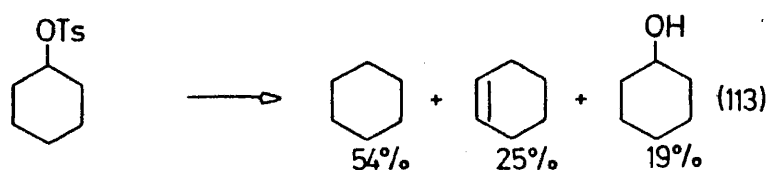


G) Reducción de tosilatos

Aunque consta de un mayor número de pasos, su uso es bastante frecuente.

Se reduce el grupo carbonilo a alcohol mediante un hidruro metálico complejo; a partir del alcohol se forma un derivado que sea un buen grupo saliente como halogenuro o tosilato, reduciéndose este a su vez con H_4LiAl o hidru-

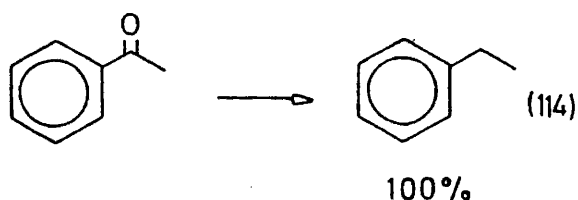
ro de trialkilestano (112). En la reducción de tosilatos con hidruro de litio y aluminio se produce como proceso secundario indeseable la fisión S-O, revertiendo la reacción al alcohol de partida; también se observan eliminaciones, que conducen a olefinas (113):



Ya vimos en la introducción de este capítulo, que la hidrogenación catalítica de tosilatos dependiendo de las condiciones y del sustrato puede conducir al hidrocarburo o al alcohol. Si se emplea LiEt_3BH como reductor suelen aumentar los rendimientos en hidrocarburo (113).

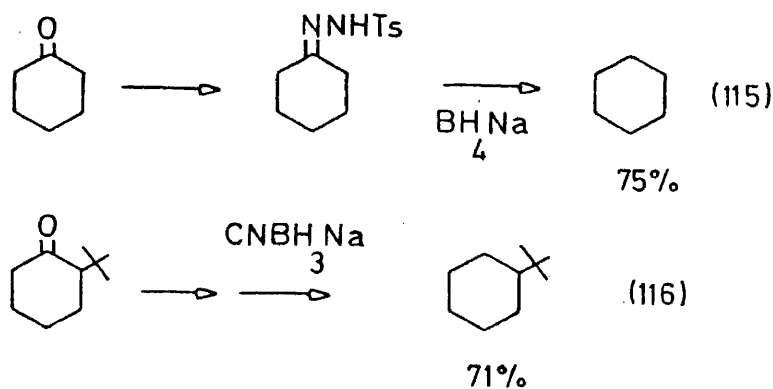
H) Reducción por transferencia de hidrógeno (114)

Solamente aplicable a sustratos aromáticos. Se emplea un catalizador de hidrogenación como el paladio, un dador de hidrógeno como el ciclohexeno que actúa también como disolvente y un ácido de Lewis como cocatalizador. Se obtienen rendimientos prácticamente cuantitativos.

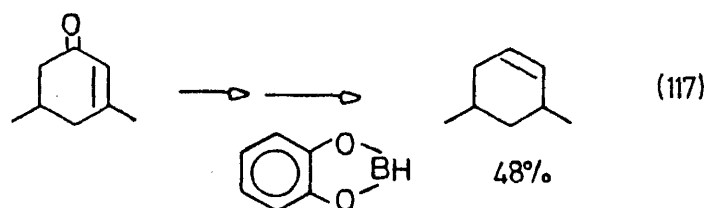
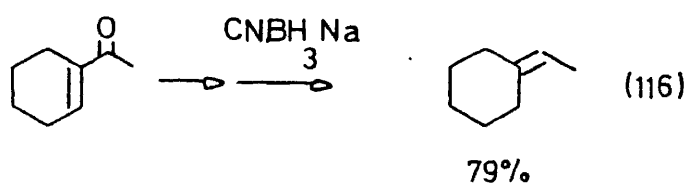


I) Reducción a través de tosilhidrazonas (115).

Es la variante moderna del clásico método de Wolff-Kishner, existiendo diferentes procedimientos para la reducción de la tosilhidrazona, pues se puede utilizar H_4LiAl (115), $CNBH_3Na$ (116) o catecolborano (117).

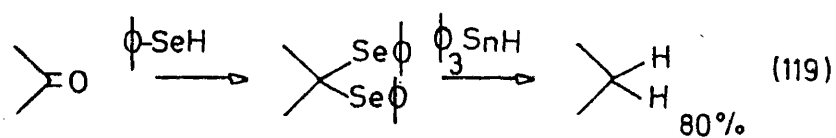
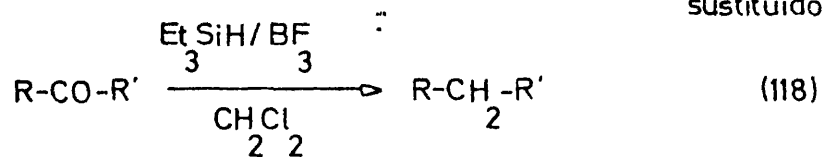


Se han observado isomerizaciones de doble enlace en los casos de compuestos carbonílicos $\alpha - \beta$ no saturados. Presenta el inconveniente general de que los reactivos son caros y los rendimientos globales no siempre buenos.



J) Entre los métodos más modernos descritos en la bibliografía tenemos:

R, R' = H, alquilo, arilo-
sustituido

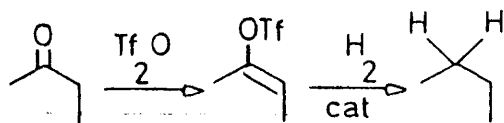


Como se puede observar ninguno de los métodos expuestos, que son los más frecuentes, son de aplicación general y ninguno de ellos está exento de reacciones secundarias.

Por ello, es nuestro propósito, presentar como nuevo método de reducción del grupo carbonilo a metileno, la hidrogenación catalítica de triflatos de vinilo, obtenidos a partir de los correspondientes compuestos carbonílicos, aldehídos o cetonas, cuya reducción se pretende.

Empleando el método descrito en el capítulo II.1. de esta Memoria se realiza la síntesis de triflatos de vinilo, pudiendo procederse a la hidrogenación del bruto de reacción, eliminando el paso que consistiría en el aislamiento y purificación del triflato lo que supone un aumento de rendimiento.

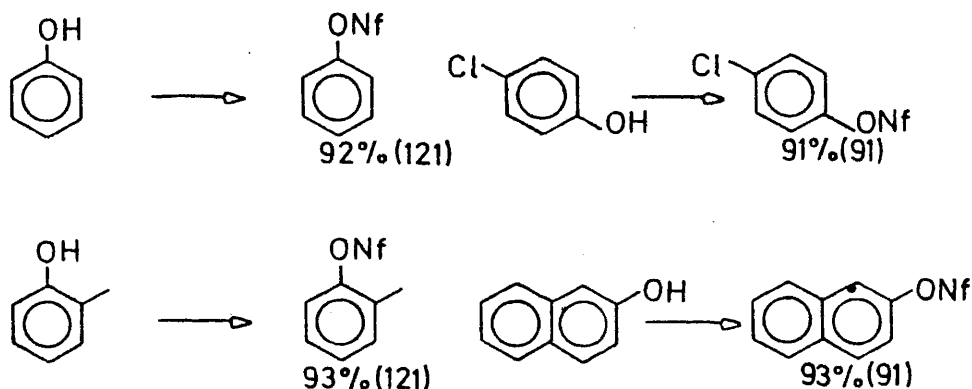
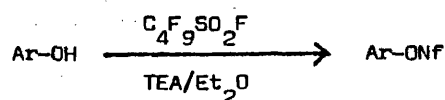
El proceso de reducción, por tanto en dos pasos, seguirá el siguiente esquema:



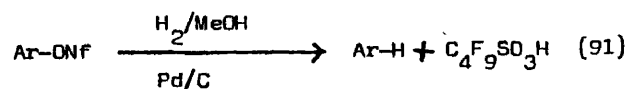
II.3.d. La hidrogenación catalítica de nonaflatos, como un nuevo método de eliminar un hidroxilo de un anillo aromático (91).

Como se observa en los resultados expuestos en la tabla 8, se obtienen rendimientos prácticamente cuantitativos en la hidrogenación catalítica de nonaflatos (nonafluorbutanosulfonatos)

Los nonaflatos se obtienen con excelentes resultados y rendimientos por reacción del fluoruro del ácido nonaflíco con los correspondientes fenoles (120).



Por hidrogenación catalítica de los nonaflatos arílicos en metanol, con Pd/C como catalizador, se obtienen los correspondientes arenos (tabla 8).



Si se añade TEA al medio, se acelera notablemente el proceso, logrando completarse, en algunos casos, en varios minutos. Si se realiza la reacción en agua es necesaria la presencia de la Et_3N para que se realice la reducción. Esta presencia necesaria de base en el medio de reacción, se observa también en la hidrogenación del mesilato de fenilo, cuya reducción se inhibe en medio neutro o ácido (87).

Otros métodos para la eliminación del grupo nonaflato y obtener el correspondiente hidrocarburo aromático, como la reducción con BH_4Na (122), con hidruro de litio y aluminio (123), con hidrazina y Pd/C (124) y con hidruro de trietilboro (113), no han dado los resultados apetecidos, observándose muy bajos rendimientos. Únicamente en el caso de emplear polimetilhidrosilano y Pd/C (125), se obtuvieron rendimientos adecuados, pero el aislamiento de los arenos ofrece serias dificultades debido a la formación de geles en la reacción.

Junto con la reducción de fenoles con carbodiimidas (126), es el mejor método que se conoce para eliminar un grupo hidroxilo de un anillo aromático.

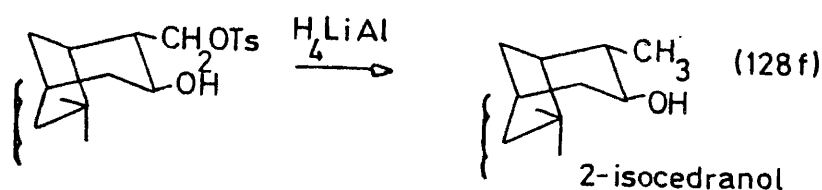
II.4. Reacción de los triflatos de vinilo con hidruro de litio y aluminio.

II.4.a. Introducción y antecedentes bibliográficos.

Hasta la fecha, el estudio de las reacciones de reducción del grupo sulfonato por el hidruro de litio y aluminio, se ha limitado a los tosilatos de alquilo, salvo algunas excepciones. Los resultados obtenidos, dependiendo tanto del sustrato como de las condiciones experimentales, pueden clasificarse dentro de los siguientes tipos:

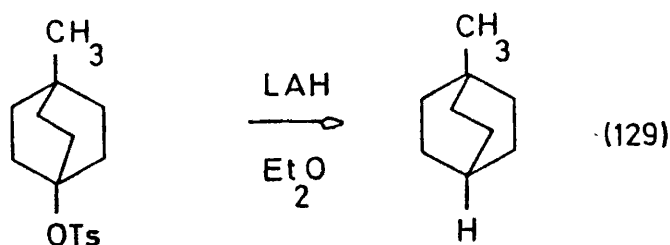
a) Reacción de sustitución nucleófila bimolecular S_N2 .

Es el mecanismo de reacción más corriente en el caso de tosilatos de alquilo (127), utilizándose en síntesis orgánica para la desoxigenación de alcoholes (128).



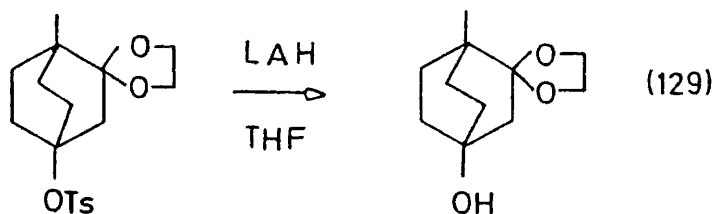
b) Reacción de sustitución nucleófila unimolecular S_N1 .

A diferencia del anterior, raramente ha podido demostrarse en la reducción de tosilatos de alquilo, empleando éteres como disolventes; en todo caso, se trata de un proceso relativamente lento (128 a).

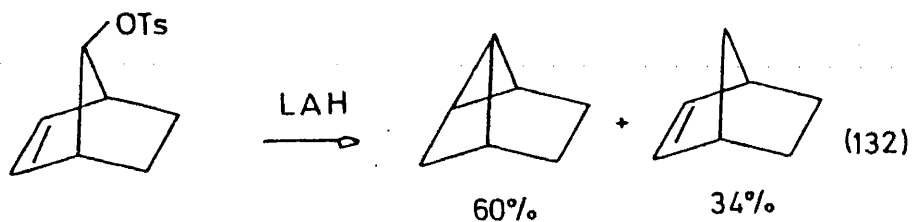


c) Fisión S-O.

Este tipo de procesos daría lugar a la regeneración no solvolítica del carbinol de partida, lo que resulta de interés en el caso de sustratos con tendencia a la transposición (129), así como en la preparación de carbinos cabeza de puente en sistemas tensos (130).



d) Se ha observado en algunos casos, la formación de productos resultantes de un proceso S_N2 ; aunque no puede descartarse una componente de tipo S_N1 (129) (131).



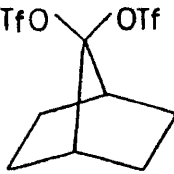
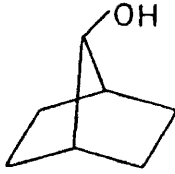
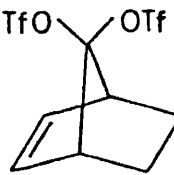
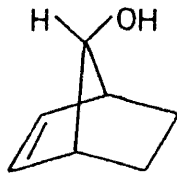
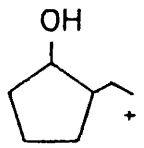
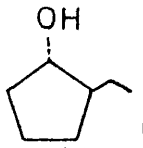
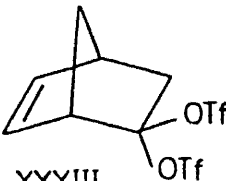
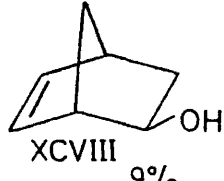
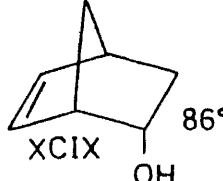
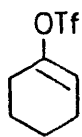
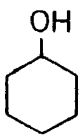
e) Por último, cabe mencionar, que en todos los procesos anteriormente citados, se han descrito mecanismos E2, acompañando en una extensión variable a los demás mecanismos.

Hemos creído de interés realizar un estudio sobre la reactividad de los triflatos de vinilo con objeto de aportar nuevos datos sobre la química de estos compuestos y compararlos con los resultados obtenidos para otros tipos de triflatos, como los geminales (133) y los cabeza de puente (134).

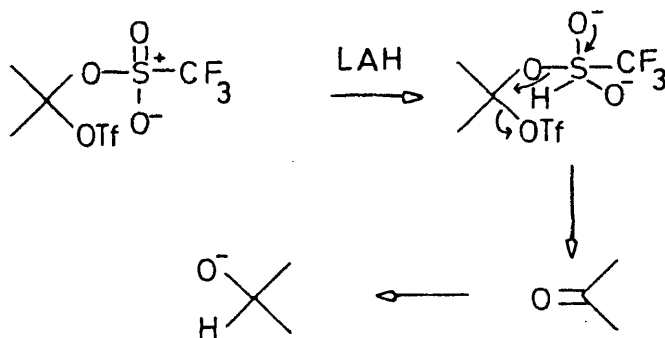
II.4.b. Resultados y discusión.

En la tabla 10 se exponen los resultados obtenidos para la reducción de triflatos con hidruro de litio y aluminio.

Tabla 10

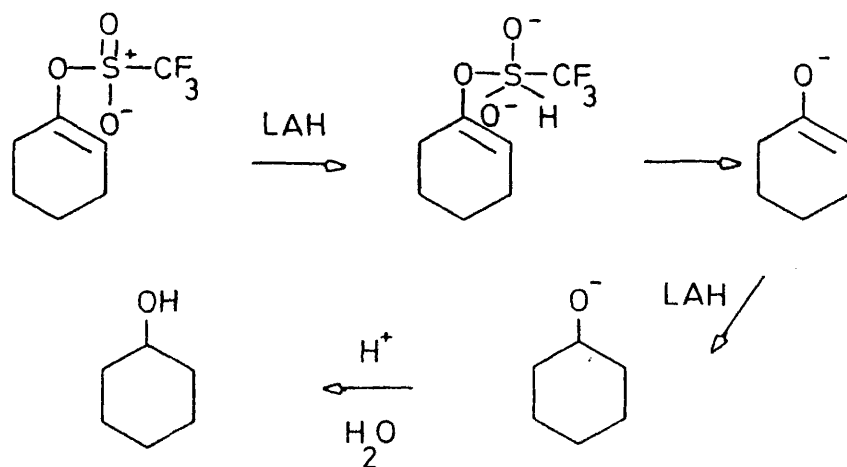
Sustrato	Productos	Ref.		
 XXXI	 LXXIV 68% (133)			
 XCIV	 XCV 44%	 XCVI 39%	 XCVII 16% (133)	
 XXXIII	 XCVIII 9%	 XCIX 86% (133)		
 IV	 C 100%			

Observando la estructura de los productos de reacción, los triflatos geminales parecen sufrir un proceso de fisión S-O.



Como prueba de este mecanismo, que involucra la formación intermedia de la correspondiente cetona, se puede aducir el hecho de que en el caso de XCIV y XXXIII, las mezclas de carbinoles presentan una composición similar a la obtenida por reducción con H_4LiAl de las norbornenonas correspondientes (135) (136). A diferencia de los tosilatos de estructura análoga (128 a) (131) (113), los triflatos geminales XXXI y XXXIII no dan lugar a hidrocarburos, que se formarían por un proceso $\text{S}_{\text{N}}2$. La disminución de reactividad al pasar de los derivados monosustituídos a los gem-disustituídos es cualitativamente similar a la observada en el caso de derivados halogenados(137); la causa parece residir en el aumento de impedimento estérico que provoca la sustitución de un H por un grupo -OTf, que compensa la mayor carga positiva sobre el carbono y el consiguiente aumento de su coeficiente de orbital en el orbital antienlazante (44).

Otra prueba del mecanismo de fisión S-O la constituye el hecho de que los triflatos vinílicos, como en el caso del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo (IV), se reducen también con hidruro de litio y aluminio, pues la estructura del sustrato dificulta los procesos $\text{S}_{\text{N}}2$ y $\text{S}_{\text{N}}1$.



Es de destacar que la formación de ciclohexanol requiere la reducción del enolato de la ciclohexanona; ello no debe extrañar, pues el H_4LiAl es capaz de reducir grupos carbonilo muy desactivados, como el anión carboxilato.

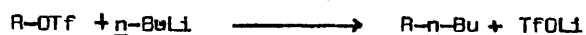
Creemos que la reducción de enolatos ha de ser tenida en cuenta al interpretar los datos experimentales sobre la estereoquímica de la reducción con hidruro de litio y aluminio de compuestos carbonílicos quirales, puesto que ésta podría tener lugar parcialmente vía enolato, en competencia con la reducción directa del grupo carbonilo, lo cual repercutiría en una cierta disminución de la estereoselectividad global con la que transcurre la reacción.

II.5. Reacción de los triflatos de vinilo con n-butil-litio.

II.5.a. Introducción y antecedentes bibliográficos.

En principio se ofrecen tres posibilidades para el ataque del n-butil-litio al grupo triflato:

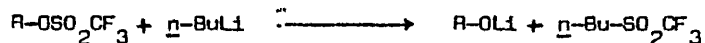
i) Ataque mediante mecanismo S_N2 , lo que daría lugar a la formación de enlaces C-C.



ii) Proceso de eliminación E2, acompañando al proceso anterior

y por último

iii) Fisión S-O, con formación de alcóxido y sulfona



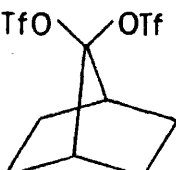
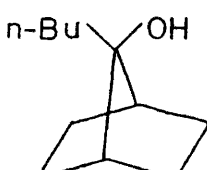
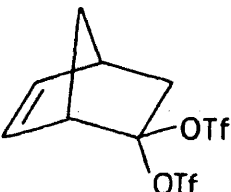
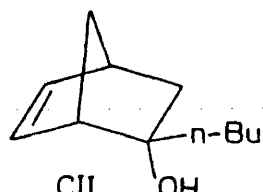
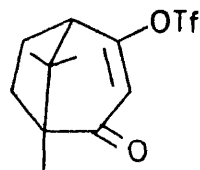
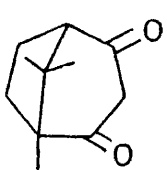
Es de suponer que la posición atacada dependa, en cada caso, de la estructura del sustrato y de las condiciones experimentales, aunque hasta la fecha no se había realizado ningún estudio sobre ello.

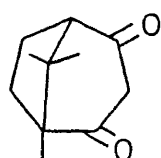
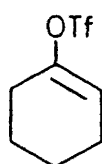
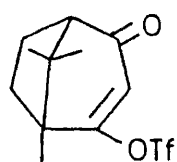
Tampoco se encuentran datos en la bibliografía consultada, sobre la reacción de otros ésteres sulfónicos (tosilatos, brosilatos) con n-butil-litio.

II.5.b. Resultados y discusión.

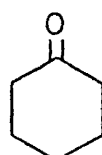
Recogemos en la tabla 11, las reacciones efectuadas hasta la fecha en nuestro Laboratorio entre triflatos y n-butil-litio.

Tabla 11

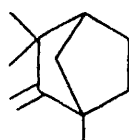
Sustrato	Producto	Ref.
 XXXI	 CI 68%	(138)
 XXXIII	 CII 48%	(138)
 XV	 III 99%	"



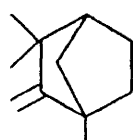
99%



70%

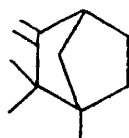


XII

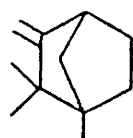


69%

(138)



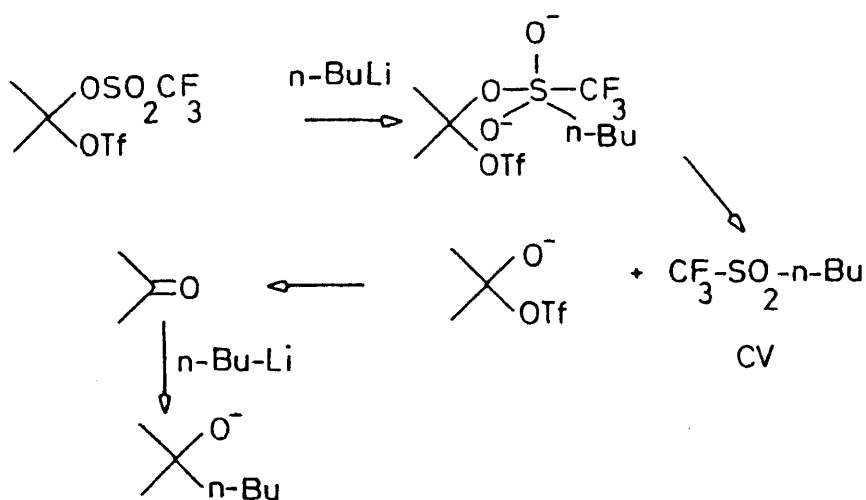
XIII



69%

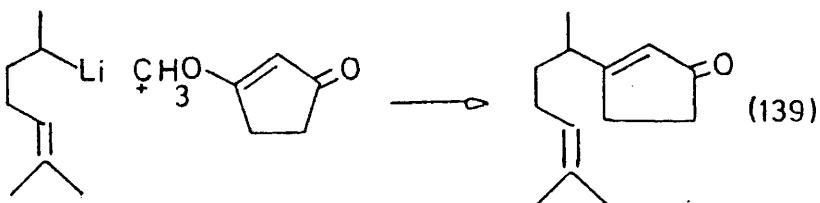
(138)

La reacción de los gem-bistriflatos XXXI y XXXIII conduce mayoritariamente a productos, cuya formación puede explicarse admitiendo la presencia como intermedio de las correspondientes cetonas, que se originarían por fisión S-O.



Es de esperar, que CV, al igual que las demás sulfonas experimenta un proceso de polimerización en el medio alcalino de reacción, lo que explicaría su ausencia entre los productos identificados.

En el caso de los triflatos XV y XVI podría esperarse una mayor tendencia a dar productos S_N2 , por un mecanismo de adición-eliminación, si se tiene en cuenta el comportamiento de sustratos similares, como los compuestos $\alpha - \beta$ carbonílicos β -alcoxisustituídos (139).



Como se observa en la tabla 11, se encuentra que la reacción de XV y XVI transcurre exclusivamente con fisión S-O. Por tanto, es de esperar que los triflatos vinílicos no activados para la S_N2 por un grupo carbonilo en β , como IV, den lugar también a procesos de fisión S-O exclusivamente.

En cuanto a los triflatos cabeza de puente XII y XIII, reaccionan también por fisión S-O; su reactividad es menor que la de los triflatos geminales y vinílicos, pues requiere calefacción a reflujo de n-hexano, mientras que los demás reaccionan a temperatura ambiente; probablemente, ello es debido a que el grupo sulfonilo de los triflatos geminales está activado para un ataque nucleófilo por el efecto -I del otro grupo triflato y en los vinílicos por el efecto -K del doble enlace.

II.6. Bibliografia

- (1) Lossing F.P. and Semeluk G.P., Can. J. Chem., 48, 955 (1970).
- (2) Franklin J.L., Dillard J.G., Rosestock H.M., Herron J.T. and Draxl K., "Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions", NSRDS-NBS-26, Natl. Bur. Stand., Washington, D.C. (1969).
- (3) Ave D.H., Davidson W.R. and Browers M.T., J. Am. Chem. Soc., 98, 6700 (1976).
- (4) Hoffmann R., J. Chem. Phys., 40, 2480 (1964)
- (5) Sustman R., Williams J.E. jr., Dewar M.J.S., Allen L.C. and P.v.R. Scheleyer, J. Am. Chem. Soc., 91, 5350 (1969).
- (6) Williams J.E. jr., Buss V., Allen L.C., P.v.R. Scheleyer, Lathan W.A., Hehre W.J. and Pople J.A., J. Am. Chem. Soc., 92, 2141 (1970).
- (7) Kollmar H. and Smith H.O., Theor. Chim. Acta., 20, 65 (1971).
- (8) Weber J., Yoshimine M. and McLean A.D., J. Chem. Phys., 64, 4159 (1976).
- (9) Hansen R.L., J. Org. Chem., 29, 4322 (1965).
- (10) Streiwieser A. jr., Wilkins C.L. and Kiehlmann E., J. Am. Chem. Soc., 90, 1598 (1968).
- (11) Su M.T., Sliwinski W.F. and Scheleyer P.v.R., J. Am. Chem. Soc., 91, 5386, (1969).
- (12) Noyce D.S. and Virgilio J.A., J. Org. Chem., 37, 2643 (1972).
- (13) Stang P.J., Rappoport Z., Hanack M. and Subramanian L.R., "Vinyl Cations" p. IX, Academic Press, New-York (1979).
- (14) Haszeldine R.N. and Kidd J.M., J. Chem. Soc., 4228 (1954).
- (15) Howells R.D. and McCown J.D., Chem. Rev., 77, 69 (1977).
- (16) Nesmeyanov A.N. et al., Zh. Obshch. Khim., 29, 2817 (1959); C.A., 12048 (1959).
- (17) Peterson P.E. and Indelicato J.M., J. Am. Chem. Soc., 90, 6515 (1968).
- (18) Stang P.J. and Summerville R., J. Am. Chem. Soc., 91, 4600 (1969).
- (19) Stang P.J., Magnum M.G., Fox D.P. and Haek P., J. Am. Chem. Soc., 96, 4562 (1974).

- (62) Subramanian L.R. und Hanack M., Chem. Ber., 105, 1465 (1972).
- (63) Hanack M., Angew. Chem. Int. Ed., 17, 333 (1978).
- (64) Jäckel K.P. and Hanack M., Tetrahedron Lett., 4295 (1975).
- (65) Stang P.J. and Dueber T.E., Tetrahedron Lett., 563 (1977).
- (66) Jäckel K.P. and Hanack M., Tetrahedron Lett., 1637 (1974).
- (67) Stang P.J. and Dueber T.E., J. Am. Chem. Soc., 99, 2602 (1977).
- (68) Bunton C.A. and Fri Y.E., J. Chem. Soc., 1872 (1951).
- (69) Kelsey D.R. and Bergman R.G., J. Am. Chem. Soc., 93, 1953 (1970).
- (70) Frydman N., Bixon R., Sprecher M. and Mazur Y., Chem. Commun., 1044 (1969).
- (71) Eymann W. and Hanack., Tetrahedron Lett., 3507 (1976).
- (72) Fry J.L. and Karabetsos., "Carbonium Ions" (Olah G.A. and Scheleyer P.v.R. Ed.) Vol 2, p.52, Wiley, New-York.
- (73) Telkowski L.A. and Sanders M., "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (Jackman L.M. and Cotton F.A. Ed.) p.523, Academic Press, New-York (1975).
- (74) Jäckel K.P. und Hanack M., Justus Liebigs Ann. Chem., 2305 (1975).
- (75) Olah G.A. and Mayr M., J. Am. Chem. Soc., 98, 7333 (1976).
- (76) García Martínez A., Gómez Marín y Subramanian L.R., An. Quim., 74, 972 (1978).
- (77) Taft R.W., J. Am. Chem. Soc., 74, 2729 (1952).
- (78) Streiwieser A., "Solvolytic Displacement Reactions" Tabla 52, Mc-Graw Hill, New-York (1962).
- (79) Summerville R.H., Senkler C.A., Scheleyer P.v.R., Dueber T.E. and Stang P.J., J. Am. Chem. Soc., 96, 1100 (1974).
- (80) Stang P.J., Rappoport Z., Hanack M. and Subramanian L.R., "Vinyl Cations" p. 272, Academic Press, New-York (1979).
- (81) García Martínez A., Herrera Fernández A. y Martínez Alvarez R., An. Quim., 76 C, 87 (1980).
- (82) Goering H. and Fickes L.N., J. Am. Chem. Soc., 90, 2848 (1968).

- (83) Henack M. and Subramanian L.R., *J.Org.Chem.*, 42, 174(1977).
- (84) Henack M., Carnahan E.J., Krowczynski A., Schoberth W., Subramanian L.R. and Subramanian K., *J.Am.Chem.Soc.*, 101, 100(1979).
- (85) Caspi E., Cullen E. and Grover P.K., *J.Chem.Soc.*, 212(1963).
- (86) Kenner G.W. and Murray M.A., *J.Chem.Soc.*, s 178(1949).
- (87) Clauss K. and Jensen H., *Angew.Chem.*, 85, 981(1973).
- (88) Gómez Marín M., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid(1977).
- (89) García Martínez A., Herrera Fernández A. y Martínez Alvarez R., Resultados no publicados.
- (90) Herrera Fernández A., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, (1978).
- (91) Subramanian L.R., Comunicación personal(1980).
- (92) Albright L.F., *J.Am.Oil.Chem.Soc.*, 47, 490(1970).
- (93) Burchen J. and Mc Longhlin V.C.R., *Tetrahedron*, 21, 1(1965).
- (94) Nishimura S., Katagiri M., Watanabe T. and Uramoto M., *Bull.Chem.Soc. Jpn.*, 44, 166(1971).
- (95) Kieboon A.P.G. and van Rantwijk F., "Hydrogenation and hydrogenolysis in synthetic organic chemistry", Delf University Press, New-York(1977).
Rylandre P.N., "Catalytic hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, New-York(1977).
- (96) Reusch W., "Reduction", (Agustine R.L. Ed.), Marcel Dekker, New-York(1968).
- (97) Mayer R., Burger H. and Tatouschek B., *J.Prakt.Chem.*, 14, 261(1961).
- (98) Cusack M.J. and Davis B.R., *Chem.Ind. (London)*, 1426(1964).
- (99) Mueller E., Friedler G., Huber H., Narr B., Suhr H. and Witte K., *Z.Naturforsch.*, 18b, 5(1963).
- (100) Elsner B. and Parker K., *J.Chem.Soc.*, 592(1957).
- (101) Gruber W. and Tramb T., *Monatsh.*, 77, 414(1947).
- (102) Hall D.M., Landbury J.E., Lessliey M.S. and Turner E.F., *J.Chem.Soc.*, 3475(1956).
- (103) Binns S., Cox J., Jones E.R.H. and Ketchen B., *J.Chem.Soc.*, 1161(1964).

- (104) Barton D.H.R. and Robinson C., J.Chem.Soc., 3045(1954).
- (105) Newman M., Segar W. and Cocharne C., J.Org.Chem., 23, 1832(1958).
- (106) Szmant H.H., Angew.Chem., 141(1968).
- (107) Reusch W. and Anderson D.A., Tetrahedron, 22, 583(1966).
- (108) Rothe J. and Zimmer H., J.Org.Chem., 24, 586(1959).
- (109) Riemschneider R. and Kassauh H., Chem.Ber., 92, 1705(1959).
- (110) Brewster J. and Privett J., J.Am.Chem.Soc., 88, 1419(1966).
- (111) Sanchorawada C.J., Subba B.C., Unni M.K. and Venkataraman K., Ind.J.Chem., 1, 19(1963).
- (112) Kuivila H.G., Acc.Chem.Res., 1, 229(1968).
Kuivila H.G., Synthesis, 2, 499(1970).
- (113) Krishnamurthy S. and Brown H.C., J.Org.Chem., 41, 3064(1976).
- (114) Brieger G. and Fu T.H., J.Chem.Soc.Comm., 755(1976).
- (115) Caglioti G., Org.Synth., 52, 122.
Caglioti G., Tetrahedron, 22, 487(1966).
- (116) Hutchins R.O., Milewski C.A. and Maryanoff B.E., J.Am.Chem.Soc., 95, 3662(1973).
Hutchins R.O., Kacher H. and Rua B., J.Org.Chem., 40, 923(1975).
Taylor E.J. and Djerassi C., J.Am.Chem.Soc., 98, 2275(1976).
- (117) Kabalka G.W. and Baker J.D. jr., J.Org.Chem., 40, 1834(1975).
Kabalka G.W., Yand D.T.C. and Baker J.D. jr., 41, 574(1976).
- (118) Fry J.L., J.Org.Chem., 43, 374(1978).
- (119) Jones J. and Cox W., J.Chem.Soc.Comm., 2, 41(1978).
- (120) Subramanian L.R., Bentz H. and Hanack M., Synthesis, 293(1973).
- (121) Howells R.D. and Brown H.C., Chemical Reviews, 77, 85(1977).
- (122) Bell H.M. and Brown H.C., J.Am.Chem.Soc., 88, 1473(1966).
- (123) Jefford C.W. and Kirkpatrick D. and Delay F., J.Am.Chem.Soc., 94, 8905(1974).
- (125) Lipowitz J. and Bowman S.A., J.Org.Chem., 38, 162(1973).
- (126) Vowinkel E. and Wolff C., Chem.Ber., 107, 907(1974).

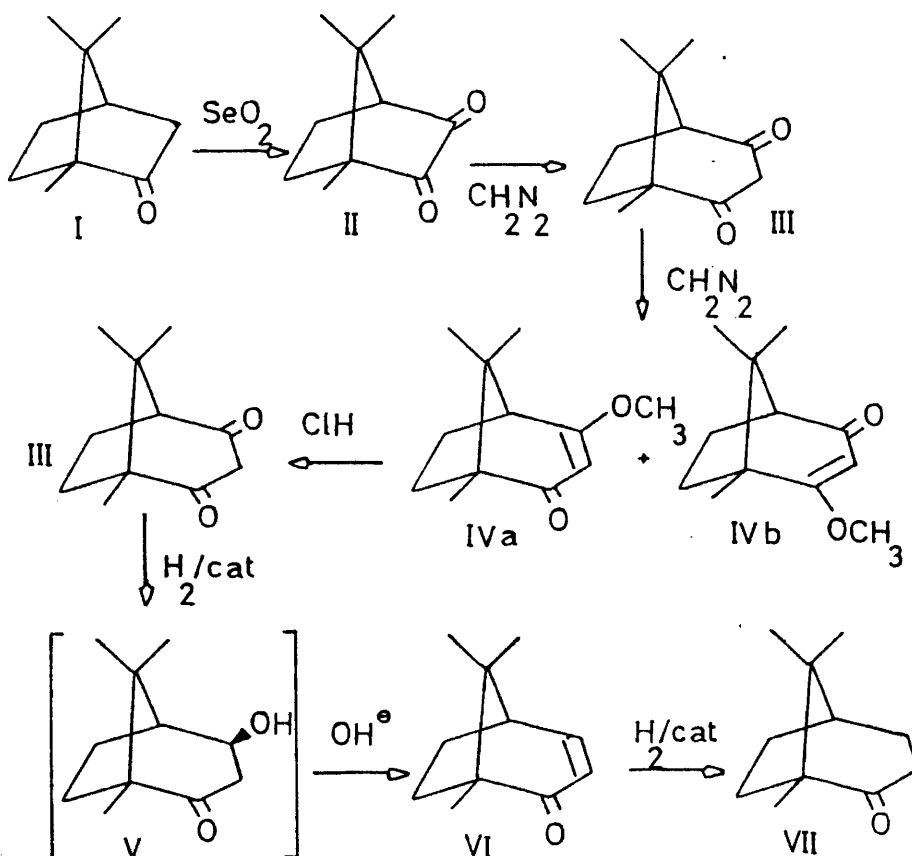
- (127) Gaylord N.G., "Reduction with Complex Metal Hydrides", Interscience Publishers, New-York (1956).
House H.O., "Modern Synthetic Reactions", Benjamin, Menlo Park, California (1972).
- (128 a) Brown H.C., Weismann P.M. and Yoon N.M., J. Am. Chem. Soc., 83, 1458 (1966).
b) Barton D.H.R. and Brooks J.W., J. Chem. Soc., 257 (1951).
c) Stetter H., Schwarz M. and Hirschler A., Chem. Ber., 92, 1629 (1959).
d) Ball D.H. and Parrish F.W., Adv. Carbohyd. Chem., 23, 233 (1968).
e) Dolby L.J. and Rosencratz D.R., J. Org. Chem., 28, 1888 (1963).
f) Acharya S.P. and Brown H.C., J. Org. Chem., 35, 196 (1970).
g) Marshall J.A. and Ruden R.A., J. Org. Chem., 36, 594 (1971).
- (129) Krauss W. and Chassin C., Tetrahedron, 25, 3681 (1969).
- (130) García Fraile A., García Martínez A., Gómez Antón M.R. y Teso Vilar E., resultados no publicados.
- (131) Winstein S., Lewin A.H. and Pande K.C., J. Am. Chem. Soc., 85, 2324 (1963).
- (132) Moore W.R., Ward H.R. and Merrifield R.F., J. Am. Chem. Soc., 83, 2091 (1961).
- (133) García Martínez A., Espada Ríos I., Martínez Álvarez R. y Teso Vilar E., An. Quim., 00 C, 0000 (1980).
- (134) García Martínez A., Gómez Antón M.R. y Teso Vilar E., Resultados no publicados.
- (135) Gassman P.G. and Tate G., J. Org. Chem., 29, 160 (1964).
- (136) Masar S.E. and Krieger H., Suomen Kemistilehti, B 43, 315 (1970).
- (137) Gould E.S., "Mechanism und Struktur in der Organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim (1969).
- (138) García Martínez A., Espada Ríos I., Martínez Álvarez R., Gómez Antón M.R. y Teso Vilar E., An. Quim., 00 C, 0000 (1981).
- (139) Corey E.J. and Balanson R.D., Tetrahedron Lett., 34, 3153 (1973).

III. PARTE EXPERIMENTAL.

Nota: La numeración de citas bibliográficas y de compuestos es independiente para cada capítulo.

III.1. Síntesis de cetonas precursoras de triflatos.

Para la síntesis del homoalcanfor (VII) y derivados, se ha seguido el conocido método sintético ideado por Rupe et al. (1) y hoy día punto de partida para la preparación del alcohol Patchouli (2).



III.1.a. Síntesis de 1,7,7-trimetil biciclo [2.2.1] heptanodiona-2,3. (II)(3).

Se refluyen 100 g de alcanfor (0,65 mol) y 80 g de bióxido de selenio (0,72 mol) disueltos en 80 ml de anhídrido acético, con fuerte agitación. Después de dos horas de reflujo, se añaden 20 g de SeO_2 (0,18 mol), repitiéndose la operación nuevamente después de otras dos horas. Se mantiene la mezcla de reacción a reflujo durante 4 horas más, al cabo de las cuales se deja enfriar a temperatura ambiente. El bruto de reacción se neutraliza cuidadosamente con una disolución de NaOH al 30%, alcalinizando finalmente con una disolución de carbonato sódico al 10%; durante la neutralización precipita un sólido de color amarillo que es la canfoquinona.

El bruto de reacción se somete a destilación en arrastre de vapor, recogiendo 70 g (0,42 mol) de canfoquinona, que recristaliza de una mezcla etanol-agua.

Rendimiento bibliográfico (3): 70%.

Rendimiento obtenido: 65%.

PF: 199°C (3)

PF: 198°C

IR(CCl_4) λ : 1770(f); 1750(f); 1475(d); 1450(m); 1390(d); 1370(m) cm^{-1} .

III.1.b. Síntesis de 1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octanodiona-2,4. (III).

(1) (4) (5).

Sobre una disolución fría que contiene 10 g (0,06 mol) de II en 100 ml de éter etílico anhidro, se añaden 3,2 g (0,08 mol) de diazometano disueltos en 100 ml de éter anhidro; la adición se repite tres veces cada 12 horas. Al cabo de 48 horas de reacción, se añaden 2 ml de metanol para destruir el posible exceso de diazometano, y a continuación se adicionan 150 ml de HCl al 50%. Se deja estar en agitación durante 24 horas.

Una vez finalizada la hidrólisis, se separan las capas etérea y acuosa, extrayéndose estas últimas con 50 ml de éter. La fase etérea se lava con cuatro porciones de 50 ml de disolución acuosa de NaOH al 10%. Los extractos alcalinos se juntan, se enfrían y se neutralizan cuidadosamente con HCl concentrado. Precipita un sólido de color blanco que se separa por filtración y se lava con agua de hielo, recogiendo 9,7 g (0,05 mol) de la 1,3-dicetona, que recristaliza de agua.

Rendimiento bibliográfico (4): 95%.

Rendimiento obtenido: 90%.

PF: 220-221°C (4).

PF: 219-221°C.

UV(EtOH) λ : 260 nm ($\log \epsilon = 3,92$).

IR(CHCl₃) ν : 3680(md); 3020(md); 1725(f); 1700(mf); 1600(d); 1390(d);
1370(m) cm⁻¹.

RMN-H¹(CDCl₃) δ : 0,80(s,3H); 1,01(s,3H); 1,07(s,3H); 1,80-2,15(m,4H);
2,50(t,1H); 3,11(s,1H); 3,27(s,1H) ppm.

EM(%B) : 180(M⁺,74); 138(25); 125(43); 123(28); 109(25); 95(100);
83(36); 69(70); 55(30).

La preparación de diazometano se realizó por hidrólisis alcalina de la N-metil-N-nitrosourea según Arndt (6) (7).

III.1.c. Síntesis y separación de 1,8,8-trimetil-2-oxo-4-metoxi biciclo [3.2.1]
octen-3-ilo (IV a) y 1,8,8-trimetil-4-oxo-2-metoxi biciclo [3.2.1]
octen-2-ilo (IV b) (4).

A una disolución fría de 10 g de III (0,05 mol) en 100 ml de éter anhidro se adicionan 6,30 g de CH₂N₂ (0,15 mol) en 100 ml de éter anhidro. Se deja estar en agitación durante 24 horas, al cabo de las cuales se añaden 2 ml de

metanol para destruir el posible exceso de diazometano no reaccionado y se elimina el éter en un evaporador rotatorio. El bruto de reacción, una vez destilado a presión reducida, se analiza por cromatografía gaseosa (2 mx1/4", UCC W-98 10% en Chromosorb W-AW-DMCS 80-100, 180°C), observándose una proporción de 57% para IV a y de 43% para IV b, no detectándose residuo de III sin reaccionar.

Aunque IV a y IV b se pueden separar por recristalización fraccionada en éter de petróleo, la separación se llevó a cabo en cromatografía gaseosa preparativa en las siguientes condiciones: 3 x 3/8", UCC W-98 20% en Chromosorb P-AW-DMCS 60-80, 190°C).

Rendimiento bibliográfico (4): 95%.

Rendimiento obtenido: 65%.

PE(1 Torr): 95-105°C.

IV a)

Rendimiento: 37%.

PF: 56°C (4).

PF: 54-55°C.

UV(EtOH) λ_{max} : 250 nm ($\log \epsilon = 4,67$).

IR(CCl₄) ν : 3020(md); 1660(f); 1615(mf); 1440(d); 1465(d); 1390(d); 1375(f); 1220(f); 1190(m) cm⁻¹.

PMN-H¹(CCl₄) δ : 0,90(d, 9H); 1,65(m, 4H); 2,15(m, 1H); 3,60(s, 3H); 4,90(s, 1H) ppm.

EM(%B) : 194(M⁺, 9); 111(100); 97(16); 77(10); 69(14); 67(11); 55(14); 53(15); 43(41); 41(26).

IV b)

Rendimiento: 28%.

PF: 71°C (5).

PF: 69°C.

UV(EtOH) $\lambda_{\text{máx}}$: 253 nm ($\log \epsilon = 3,96$).
 IR(CCl_4) ν : 3010(md); 1660(f); 1595(mf); 1465(d); 1455(d); 1390(d);
 1370(d); 1350(d); 1220(f); 1175(d) cm^{-1} .
 RMN- ^1H (CCl_4) δ : 0,90(d, 6H); 1,05(s, 3H); 1,80(m, 4H); 2,20(m, 1H); 3,60(s, 3H);
 4,90(s, 1H) ppm.
 EM(%B) : 194(M^+ , 26); 138(22); 126(14); 125(100); 111(29); 97(17);
 96(10); 95(19); 69(10); 41(19).

III.1.d. Síntesis de 1,8,8-trimetil biciclo [3 2 1] octanona-2 (Homoscalanfor) (VII) (8).

20 g (0,11 mol) de III se hidrogenan a presión y temperatura ambiente en 200 ml de 95% EtOH con 12 g de Ni-Raney como catalizador y 1,08 ml de una disolución de cloroformo al 10% en etanol como veneno del catalizador (9).

Después de 24 horas en agitación con hidrógeno, se detiene la reacción y se añaden 44 ml de una disolución de NaOH al 10% en etanol; se desprende calor, y la mezcla se vuelve a hidrogenar en las mismas condiciones anteriores durante 30 minutos más. Terminada la reacción, se filtra para eliminar el catalizador, se lava éste con etanol, y se añaden 500 ml de agua. Se extrae con 4 porciones de 100 ml de CH_2Cl_2 , se seca con sulfato magnésico recientemente calcinado y se elimina el disolvente en un evaporador rotatorio. Se recogen 16 g (0,09 mol) de un sólido blanco de olor alcanforado, que se cristaliza de etanol acuoso.

Rendimiento bibliográfico (8): 98%.

Rendimiento obtenido : 88%.

PF: 191-192°C (8).

PF: 192°C.

IR(CCl_4) ν : 1705(mf); 1450(m); 1390(m); 1365(m); 1150(d); 1065(m) cm^{-1} .

PMN-H⁻¹(CCl₄) δ : 0,77(s,3H);0,83(s,3H);0,90(s,3H);1,50-1,90(m,7H);
2,10(s,2H) ppm.
EM(%B) : 166(M⁺,8);152(55);151(65);122(21);110(100);109(50);
108(23);107(42);95(86);55(23).

III.1.e. Síntesis de 1,8,8-trimetil biciclo {3,2,1} octen-3-ona-2. (VI) (8).

20 g (0,11 mol) de III se hidrogenan en 200 ml de 95% EtOH con 12 g de Ni-Raney y 1,08 ml de una disolución al 10% de cloroformo en etanol como veneno del catalizador. Después de 20 horas a temperatura y presión ambiente, se somete al bruto de reacción a una destilación en arrastre de vapor, una vez añadido a dicho bruto 200 ml de una disolución acuosa al 10% de carbonato sódico. El sólido arrastrado (14 g, 0,09 mol) se recoge con éter, y una vez eliminado el disolvente, se sublima a 0,05 Torr y 50°C.

Rendimiento bibliográfico (8): 95%.

Rendimiento obtenido: 89%.

PF: 177-178°C (8).

PF: 177°C.

UV(EtOH) λ_{max} : 231 nm (log ϵ = 3,94).
IR(CCl₄) ν : 3320(md);3025(d);1660(mf);1605(d);1445(m);1385(m);
1370(m);840(m) cm⁻¹.
PMN-H⁻¹(CCl₄) δ : 0,90(t,9H);1,65(m,4H);2,30(m,1H);5,80(d,1H,J=9Hz);
6,90(c,1H,J=10Hz) ppm.
EM(%B) : 164(M⁺,42);149(18);109(13);108(17);94(35);81(100);
55(21);53(14);41(13).

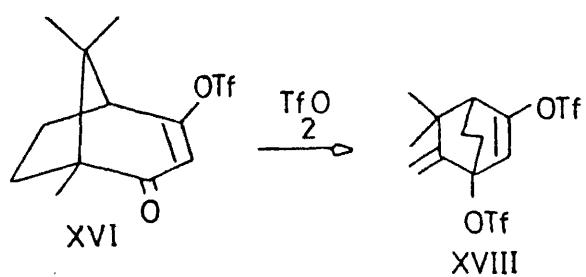
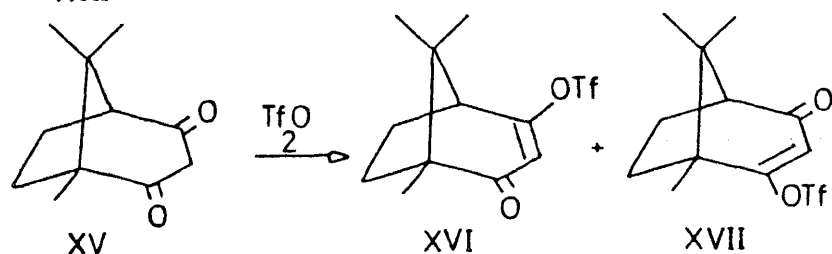
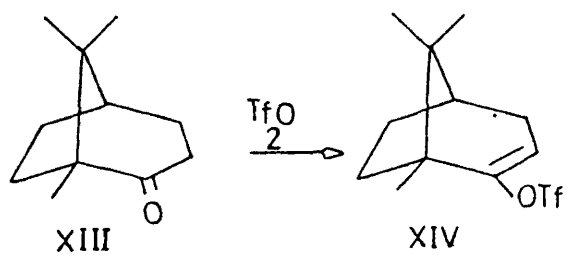
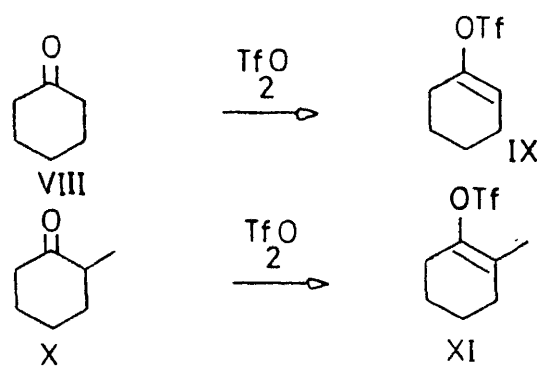
El catalizador de Ni-Raney empleado para realizar las hidrogenaciones se preparó según (8), preparación idéntica a la del Ni-Raney tipo W-2 (10).

Todas las hidrogenaciones catalíticas descritas anteriormente se reali-

zaron en un hidrogenador de baja presión tipo PAAR a la presión de 1 Atm y temperatura ambiente.

La cromatografía gaseosa analítica se realizó en un aparato marca Hewlett-Packard tipo 5750 equipado con detector de ionización de llama y empleando N_2 como portador. La cromatografía gaseosa preparativa se llevó a cabo en un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo F-21, con N_2 como portador y detector de ionización de llama.

III.2. Síntesis de triflatos a partir de cetonas.



III.2.a. Método general de síntesis de triflatos.

En un matraz de 100 ml de dos bocas provisto de embudo de adición y refrigerante de reflujo, se introduce una disolución de 24 mmol de cetona en 20 ml de cloruro de metileno seco y 2 g de carbonato sódico anhidro. A la mezcla se adiciona gota a gota y bajo agitación magnética, una disolución de 38 mmol de anhídrido trifluormetanosulfónico recientemente destilado, en 20 ml de cloruro de metileno seco. Durante la adición la mezcla se calienta, estableciéndose un suave reflujo. Una vez concluida la adición, se agita durante 30 minutos y se filtra para eliminar el carbonato sódico; el filtrado se lava con 100 ml de disolución saturada y fría de bicarbonato sódico y dos veces con 100 ml de agua destilada, secándose a continuación sobre sulfato magnésico recientemente calcinado. El cloruro de metileno se elimina en un evaporador rotatorio y el bruto de reacción, de color oscuro, se lava con *n*-pentano. Con esta operación flocculan los polímeros coloreados que suelen acompañar a los productos de reacción. Una vez eliminada gran parte de estos polímeros, se somete al bruto a una destilación rápida a 0,01 Torr, calentando lentamente el matraz hasta la temperatura de ebullición. Como colector se emplea un doble contador de burbujas enfriado con aire líquido.

Los rendimientos se calcularon por pesada del destilado y posterior análisis cromatográfico en fase gaseosa de éste. La temperatura de ebullición indicada corresponde a la del baño calefactor pues el aparato de destilación empleado impide la lectura de la temperatura del vapor que destila.

III.2.b. Preparación del anhídrido trifluormetanosulfónico (12).

En un matraz de 500 ml de capacidad y 3 bocas, provisto de agitación mecánica de paletas y cabeza de destilación, se introducen 34 g (0,225 mol) de ácido trifluormetanosulfónico. En diez porciones, manteniendo el matraz frío y con fuerte agitación se añaden 22,5 g de P_2O_5 (0,16 mol). Una vez concluida

esta adición se retira el baño de hielo y se calienta la mezcla lentamente hasta 110°C. Mientras aumenta la temperatura, la masa de reacción llega a ser tan viscosa que no se puede agitar. El Tf_2O bruto destila después de una fracción rica en óxidos de azufre a 80-83°C recogién dose en un matraz enfriado con hielo. Cuando cesa de destilar, se cambia el matraz colector, que ahora se enfría con acetona-nieve carbónica y se hace un ligero vacío. Se recogen unos 20-25 g (63 a 79%).

El anhídrido bruto conviene redestilarlo cada vez que se utilice sobre P_2O_5 . Para aumentar el rendimiento de esta preparación, se debe realizar la reacción de síntesis del Tf_2O en presencia de una cantidad en peso de Celita 545 igual a la cantidad de P_2O_5 añadida (13). De esta forma se obtiene un rendimiento del 86%.

III.2.c. Síntesis del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo (IX).

Se realizó de acuerdo con el método general de preparación de triflatos anteriormente descrito.

Rendimiento bibliográfico (14): 50%.

Rendimiento obtenido: 73%.

El análisis cromatográfico (2 m x 1/4" UCC-W-98, 10% en Chromosorb W-AW-DMCS 80-100, 120°C) muestra que ha quedado un 7% de cetona sin reaccionar.

La separación y purificación de IX se llevó a cabo en cromatografía gaseosa preparativa en las siguientes condiciones: 3 x 3' x 3/8", Apiezon M, 20% en Chromosorb P-AW-DMCS 60-80, 140°C.

PE(0,1 Torr): 45-50°C.

IR(CCl_4) 2) : 1680(d); 1415(f); 1360(d); 1240(m); 1210(mf); 1140(mf);
1050(m); 1030(m); 880(f); 830(m) cm^{-1} .

III.2.d. Síntesis de los triflatos de 2-metilciclohexen-1-ilo-1 (XI) y de 6-metilciclohexen-1-ilo-1 (XII).

Esta preparación se realizó según el procedimiento general de síntesis de triflatos.

Se obtuvo una mezcla de XI y XII en relación 3/1 y un 15% de cetona sin reaccionar. La separación de ambos triflatos se realizó en cromatografía gaseosa preparativa en las siguientes condiciones: 4 x 3' x 3/8", Apiesón M, 20% en Chromosorb P-AW-DMCS 60-80, 120°C; también se puede llevar a cabo esta separación en columnas de Carbowax 20 M.

Rendimiento obtenido para XI: 63%.

Rendimiento obtenido para XII: 21%.

PE(0,1 Torr): 73-77°C.

XI)

IR(CCl₄) ν : 1695(d); 1435(d); 1410(mf); 1340(d); 1240(f); 1205(mf);
1140(mf); 1030(f); 935(m); 900(m); 890(f) cm⁻¹.
PMN-H¹(CCl₄) δ : 1,70(m, 7H); 2,00-2,30(m, 4H) ppm.
EM(%B) : 244(M⁺, 40); 111(10); 95(14); 94(14); 83(76); 79(18); 69(26);
64(6); 55(100); 41(34).

XII)

IR(CCl₄) ν : 1670(d); 1450(d); 1410(mf); 1355(d); 1240(f); 1205(mf);
1140(mf); 1030(f); 940(f); 890(f); 880(f); 865(f) cm⁻¹.
PMN-H¹(CCl₄) δ : 1,10(d, 3H, J=6Hz); 1,40-1,80(m, 4H); 2,00-2,30(m, 2H);
2,50(m, 1H); 5,55(t, 1H, J=4Hz) ppm.
EM(%B) : 244(M⁺, 22); 95(22); 94(57); 93(14); 83(32); 79(88); 69(20);
67(13); 55(100); 41(54).

III.2.e. Síntesis del triflato de 1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octen-2-ilo-2 (XIV).

Se llevó a cabo según el procedimiento general de preparación de triflatos de vinilo.

El aislamiento y purificación de XIV se realizó por cromatografía gaseosa preparativa en las siguientes condiciones: 2x 3'x 3/8", Apiezo M, 20% en Chromosorb P-AW-DMCS 60-80, 130°C.

Rendimiento obtenido: 85%.

PE(0,01 Torr): 95-105°C.

IR(CCl₄) ν : 1665(d); 1420(f); 1380(d); 1370(d); 1250(f); 1220(mf);
1145(mf); 1020(f); 870(f) cm⁻¹.

PMN-H¹(CCl₄) δ : 0,80(s, 3H); 0,89(s, 6H); 1,20-2,20(m, 7H); 5,23(t, 1H, J=4Hz)
ppm.

EM(%B) : 298(M⁺, 9); 242(12); 165(25); 121(8); 105(19); 91(13); 80(12);
69(100); 55(13); 41(7).

III.2.f. Síntesis de los triflatos de 1,8,8-trimetil-2-oxo-biciclo [3.2.1] octen-3-ilo-4 (XVI) y 1,8,8-trimetil-4-oxo-biciclo [3.2.1] octen-2-ilo-2 (XVII).

Al igual que para los anteriores apartados, se realizó de acuerdo con el método general de síntesis de triflatos. Se obtuvo una mezcla de XVI y XVII en relación 57/43, separándose ambos triflatos por cromatografía gaseosa preparativa: 3 x 3'x 3/8", Apiezo M, 20% en Chromosorb P-AW-DMCS 60-80, 160°C.

Rendimiento obtenido para XVI: 47%.

Rendimiento obtenido para XVII: 35%.

PE(0,01 Torr): 120-128°C.

XVI)

UV(EtOH)

$\lambda_{\text{máx}}$: 230 nm ($\log \epsilon = 4,10$).

IR(CCl₄)

Σ : 1695(mf); 1650(m); 1440(mf); 1400(d); 1380(d); 1360(m);
1250(f); 1225(mf); 1145(mf); 1070(mf); 1025(m); 910(m) cm⁻¹.

PMN-H¹(CCl₄)

δ : 0,95(s, 6H); 1,00(s, 3H); 1,60-2,00(m, 4H); 2,45(m, 1H);
5,65(d, 1H, J=2Hz) ppm.

EM(%B)

: 312(M⁺, 51); 284(17); 242(35); 229(48); 95(14); 83(100);
71(20); 69(53); 55(45).

XVII)

UV(EtOH)

$\lambda_{\text{máx}}$: 231 nm ($\log \epsilon = 3,60$).

IR(CCl₄)

Σ : 1700(mf); 1630(m); 1430(mf); 1390(d); 1380(d); 1325(m);
1255(m); 1220(mf); 1145(mf); 1115(f); 1040(mf); 865(mf) cm⁻¹.

PMN-H¹(CCl₄)

δ : 0,95(s, 3H); 1,00(s, 3H); 1,15(s, 3H); 1,80-2,20(m, 4H);
2,35(m, 1H); 5,75(s, 1H) ppm.

EM(%B)

: 312(M⁺, 33); 243(100); 242(43); 179(38); 162(38); 151(36);
123(32); 109(41); 85(40); 69(71).

III.2.g. Síntesis del triflato de 1-trifliloxi-2-metiliden-3,3-dimetil-
biciclo [2.2.2] octen-5-ilo-5 (XVIII).

Esta preparación se llevó a cabo por dos vías sintéticas diferentes; la primera consiste en el tratamiento de XV con un exceso tetramolar de Tf₂O, resultando una mezcla de XVI, XVII y XVIII en relación 45/44/10. La segunda variante resulta de la reacción de XVI con Tf₂O según el método habitual de síntesis de triflatos.

Rendimiento obtenido: 10%.

PE(0,01 Torr): 120-128°C.

११

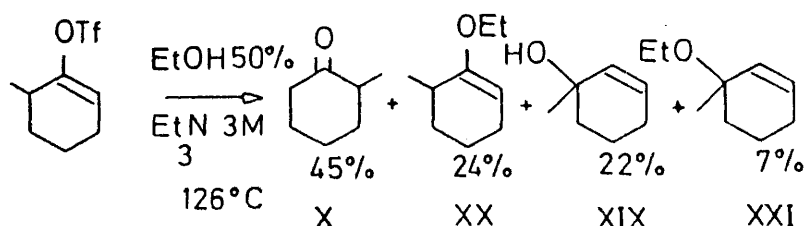
III.3. Solvólisis de triflatos de vinilo.

III.3.a. Procedimiento general de solvólisis.

En una ampolla de vidrio de unos 70 ml de capacidad se colocan 0,5 mmol de triflato y 50 ml de 50% EtOH; cuando la reacción se lleva a cabo en un medio tamponado se añaden 1,5 mmol de Et_3N . La ampolla se introduce en un baño termostatzado a 100°C durante una semana; terminada la reacción se abre la ampolla vertiendo el contenido en un erlenmeyer y saturando este con cloruro sódico. La disolución hidroalcohólica se extrae con dos porciones de 50 ml de cloruro de metileno, lavando el conjunto de los extractos orgánicos con 50 ml de agua destilada. El bruto de reacción se seca sobre sulfato magnésico anhidro recientemente calcinado y se elimina el disolvente en un evaporador rotatorio. El residuo se analiza por cromatografía gaseosa y los rendimientos se calcularon cromatográficamente, elucidando la estructura de los productos de reacción por sus propiedades espectroscópicas.

III.3.b. Solvólisis del triflato de 6-metilciclohexen-1-ilo-1 (XII).

Se realizó de acuerdo con el procedimiento general durante 1 semana a 126°C . El análisis cromatográfico (2 m x 1/4", Carbowax 20 M 10% en Chromosorb W-AW-DMCS 80-100, 100°C) dió el siguiente resultado: 45% de 2-metilciclohexanona (X), 22% de 1-metil-1-hidroxiciclohexen-2-ilo (XIX), 24% de 2-metil-1-etoxi-ciclohexen-1-ilo (XX) y 7% de 1-metil-1-etoxi-ciclohexen-2-ilo (XXI).



x)

EM(%B): 112(M⁺, 57); 97(11); 84(25); 83(16); 69(57); 68(100); 56(50); 55(58);
42(27); 41(48).

XIX)

EM(%B): 112(M⁺, 63); 97(100); 84(29); 79(74); 77(25); 71(34); 69(68); 67(47);
55(29); 43(44); 41(41).

XX)

EM(%B): 140(M⁺, 47); 125(38); 97(100); 95(32); 84(17); 79(48); 71(21); 69(20);
67(36); 43(47); 41(21).

XXI)

EM(%B): 140(M⁺, 47); 125(34); 97(100); 95(26); 84(23); 83(30); 79(34); 67(31);
55(37); 43(12); 41(25).

III.3.c. Solvolisis del triflato de 1,8,8-trimetil biciclo [3,2,1] octen-2-
ilo-2 (XIV).

Se realizó según el procedimiento general ya descrito. Cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de base, el análisis cromatográfico (2 x 1/4", Polifenileter OS-138 10% en Chromosorb W-AW-DMCS 80-100, 150°C) solamente muestra la formación de XIII, siendo necesarias 350 horas a 100°C para completarse la reacción. Por el contrario, si la solvolisis se realiza en un medio tamponado con trietilamina (3M de Et₃N) se observa la formación de un 5% del correspondiente éter vinílico, 1,8,8-trimetil-2-etoxi-biciclo [3,2,1] octen-2-ilo (XXII), cuya estructura se elucidó con la técnica GC/EM.

Cuando se realizan solvolisis paralelas de XIV en medio tamponado y sin tamponar, la proporción de los productos de reacción muestra claramente la diferente velocidad del proceso, siendo muy superior en medio tamponado.

Para 120 horas de reacción a 120°C, el análisis cromatográfico arrojó los siguientes resultados:

Medio sin tamponar: 34% de XIV y 65% de XIII;

Medio tamponado : 4% de XIV y 80% de XIII.

XXII)

EM(%B): 194(M⁺, 11); 135(83); 122(38); 120(100); 100(39); 92(75); 72(58); 55(99);
44(66); 41(41).

III.3.d. Solvólisis del triflato de 1,8,8-trimetil-2-oxo-biciclo {3 2 1}
octen-3-ilo-4 (XVI) y del triflato de 1,8,8-trimetil-4-oxo-biciclo
{3 2 1} octen-2-ilo-2 (XVII).

Ambas reacciones se realizaron según el procedimiento general.

Los resultados para la solvólisis de XVI en medio no tamponado fueron los siguientes: 80% de XV y 15% de 1,8,8-trimetil-2-oxo-4-etoxi-biciclo {3 2 1} octen-3-ilo (XXIII).

Cuando se solvólizó XVI en medio tamponado (3 M en Et₃N) se obtuvo un 65% de III junto con productos no identificados.

Para XVII, los resultados fueron:

Medio sin tamponar: 80% de XV y 10% de 1,8,8-trimetil-2-etoxi-4-oxo-biciclo {3 2 1} octen-2-ilo (XXIV).

Medio tamponado: al igual que en el caso de XVI, se formó un 65% de XV junto con productos no identificados.

XXIII)

EM(%B): 208(M⁺, 18); 180(6); 165(6); 126(8); 125(100); 97(38); 69(8); 43(15);
42(10); 41(12).

XXIV)

EM(%B): 208(M⁺, 11); 131(31); 129(100); 128(37); 101(40); 95(45); 83(34); 69(40);
55(23); 41(37).

III.3.e. Solvolisis en medio metóxido/metanol de los triflatos XVI y XVII.

En una ampolla de vidrio que contiene 50 ml de una disolución 3 M de metóxido sódico en metanol absoluto se ponen 0,5 mmol del triflato XVI o del triflato XVII. La ampolla de vidrio se introduce en un baño termostatzado a 90°C durante una semana. Terminada la reacción, se añaden 50 ml de agua destilada al contenido de la ampolla y el conjunto se extrae con tres porciones de 20 ml de cloruro de metileno; el conjunto de los extractos orgánicos se lava con dos porciones de 20 ml de agua destilada y se seca sobre sulfato magnésico recientemente calcinado. El análisis cromatográfico del bruto de reacción una vez eliminado el disolvente (2 m x 1/4", UCC-W 98, 10% en Chromosorb W-AW-DMCS 80-100, 180°C), nos da la formación del correspondiente éter metílico con un rendimiento del 100% (se forma IV a para la solvolisis de XVI y IV b para el caso de XVII). Los productos de reacción de ambas solvolisis se identificaron por sus tiempos de retención y sus EM, comparándolos con los de muestras preparadas por nosotros según III.1.c. (4).



III.4. Cinéticas de solvolisis de triflatos de vinilo.

Se realizaron medidas de la velocidad de solvolisis para los triflatos XII, XIV, XVI y XVII, siguiendo el procedimiento general que se describe a continuación:

En una ampolla de vidrio de unos diez ml de capacidad se ponen 5 ml de una disolución de triflato 10^{-3} M en 50% EtOH. Para cada medida se empleó un máximo de 15 ampollas y un mínimo de diez. Las ampollas se llevan a un baño termostatzado a la temperatura deseada, de donde se sacan a intervalos regulares de tiempo, congelando la reacción por enfriamiento en nevera.

La cinética se sigue potenciométricamente empleando un aparato marca Metrohm modelo E-328 provisto de electrodo EA-121 T. El valor de K (constante de velocidad) se obtuvo de la pendiente de las rectas resultantes de representar pH vs tiempo, las cuales se determinaron empleando el método de los mínimos cuadrados a partir de un máximo de diez puntos y un mínimo de cinco puntos. El intervalo de linealidad se extiende al 50% de $1/k$.

Los valores de la constante de velocidad obtenidos a partir de tres series de medidas para cada temperatura, se emplearon para fijar el error absoluto. Los valores de Δ^*H y Δ^*S se obtuvieron a partir de tres valores de K calculados a tres temperaturas diferentes.

Cuando se midieron velocidades en medio tamponado con tristilamina o en presencia de sales como el cloruro de litio, solamente se realizó una medida tomándose únicamente los puntos de la representación gráfica que presentaban un coeficiente de correlación igual o superior a 0,90.

III.4.a. Resultados cinéticos.

i) Solvolisis de XII en 50% EtOH.

Temperatura: 90,0°C.

$$K = 8,265 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1} \quad \text{-----} \quad K = (8,56 \pm 0,40) \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}.$$

$$K = 8,857 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

Temperatura: 126,2°C.

$$K = 3,071 \times 10^{-4} \text{ sg}^{-1} \quad \text{-----} \quad K = (3,23 \pm 0,22) \times 10^{-4} \text{ sg}^{-1}.$$

$$K = 3,388 \times 10^{-4} \text{ sg}^{-1}$$

Parámetros termodinámicos.

$$\Delta H = 28,32 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S = -4,07 \text{ u.e.}$$

ii) Solvolisis de XIV en 50% EtOH.

Temperatura: 101,5°C.

$$K = 1,048 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

$$K = 1,202 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1} \quad \text{-----} \quad K = (1,15 \pm 0,08) \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}.$$

$$K = 1,201 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

Temperatura: 116,7°C.

$$K = 2,886 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

$$K = 2,925 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1} \quad \text{-----} \quad K = (2,77 \pm 0,17) \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}.$$

$$K = 2,544 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

$$K = 2,718 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

Temperatura: 133,5°C.

$$K = 4,715 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

$$K = 4,042 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1} \quad \text{-----} \quad K = (4,49 \pm 0,33) \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}.$$

$$K = 4,425 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

Parámetros termodinámicos.

$$\Delta H = 11,88 \pm 0,04 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S = -54,27 \pm 0,24 \text{ u.e.}$$

iii) Solvolisis de XIV en 50% EtOH/TEA.

Temperatura: 90,0°C.

$$K = 2,52 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

iiii) Solvolisis de XIV en 50% EtOH/LiCl.

Temperatura: 90,0°C.

$$K = 5,02 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

iiii) Solvolisis de XVI en 50% EtOH.

Temperatura: 90,0°C.

$$K = 6,685 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1} \quad \text{---} \quad K = (6,70 \pm 0,03) \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}.$$
$$K = 6,733 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

Temperatura: 126,2°C.

$$K = 3,200 \times 10^{-5} \text{ sg}^{-1} \quad \text{---} \quad K = (3,14 \pm 0,07) \times 10^{-5} \text{ sg}^{-1}.$$
$$K = 3,098 \times 10^{-5} \text{ sg}^{-1}$$

Parámetros termodinámicos.

$$\Delta H^\ddagger = 11,70 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -50,35 \text{ u.e.}$$

iiiiii) Solvolisis de XVI en 50% EtOH/LiCl.

Temperatura: 90,0°C.

$$K = 7,90 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

iiiiiii) Solvolisis de XVII en 50% EtOH.

Temperatura: 90,0°C.

$$K = 5,730 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1} \quad \text{---} \quad K = (5,79 \pm 0,08) \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}.$$
$$K = 5,855 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

Temperatura: 104,4°C.

$$K = 9,138 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1} \quad \text{---} \quad K = (9,74 \pm 0,86) \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}.$$
$$K = 10,360 \times 10^{-6} \text{ sg}^{-1}$$

-115-

Parámetros termodinámicos.

$\Delta H^* = 8,85 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta S^* = -58,45 \text{ u.e.}$

iiiiiii) Solvolisis de XVII en 50% EtOH/LiCl.

Temperatura: 90,0°C.

$k = 6,82 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$

III.5. Hidrogenación catalítica de triflato de vinilo.

III.5.a. Método general operativo.

En un vaso de hidrogenar se colocan 50 mmol de triflato disueltos en 50 ml de etanol destilado y un 10% en peso del catalizador adecuado. El vaso se introduce en un aparato para hidrogenar tipo PAAR y se deja durante 48 horas con agitación, en presencia de hidrógeno a temperatura y presión ambiente. Finalizada la reacción, se filtra para eliminar el catalizador (a veces es necesaria la filtración sobre Celita para eliminar los restos del catalizador y el azufre coloidal formado) y se añade al bruto de reacción 100 ml de agua destilada. Se extrae con tres porciones de 30 ml de cloruro de metileno y el conjunto de extractos orgánicos se lava con dos porciones de 30 ml de agua destilada. Se seca sobre sulfato magnésico recientemente calcinado y el disolvente se elimina por destilación fraccionada. El residuo se analiza por cromatografía gaseosa y por EM.

III.5.b. Hidrogenación catalítica del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo (IX).

Como catalizador se empleó Ni-Raney tipo W-2. El análisis cromatográfico, una vez eliminado el cloruro de metileno por destilación fraccionada, (2 x 1/4", Carbowax 20 M, 10% en Chromosorb W-AW-DMCS 80-100, 100°C) demuestra que se ha formado como único producto ciclohexano con un rendimiento del 100%. El ciclohexano se identificó por su tiempo de retención y su espectro de masas comparando ambos con los del producto comercial.

III.5.c. Hidrogenación catalítica del triflato de 2-metilciclohexen-1-ilo (XI).

Cuando se llevó a cabo la reacción con Ni-Raney tipo W-2 como catalizador se recuperó inalterado el triflato.

Por el contrario si la reacción se realiza con PtO_2 (Platino Adams) como catalizador se obtiene metilciclohexano con un rendimiento del 100%. El producto de reacción se identificó por su tiempo de reacción y su espectro de masas comparando ambos con los del producto comercial. El análisis cromatográfico de ambas reacciones se realizó en las mismas condiciones que para el apartado anterior.

III.5.d. Hidrogenación catalítica del triflato de 6-metilciclohexen-1-ilo-1 (XII).

Empleando como catalizador Ni-Raney tipo W-2 se obtiene metilciclohexano con rendimiento cuantitativo. Tanto el análisis del bruto de reacción como la identificación del metilciclohexano se realizó al igual que en los dos apartados anteriores.

III.5.e. Hidrogenación catalítica del triflato de 1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octen-2-ilo-2 (XIV).

Se recuperó inalterado el triflato XIV después de una semana de reacción a temperatura ambiente y tres atmósferas de presión empleando como catalizadores Ni-Raney W-2 o Pd/C al 10%.

Al realizar la reacción con PtO_2 como catalizador en las condiciones del método general operativo y analizar el bruto de reacción en las mismas condiciones anteriores, se observa la total desaparición de XIV y la formación de un nuevo producto, aislable por sublimación, que es el 1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octano con un rendimiento del 100%.

1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octano.

Sublima a 1 Torr y 120°C.

PF: 163-164°C (16).

PF: 162°C.

IR(CCl₄) ν : 2910(mf); 2860(mf); 1460(f); 1445(f); 1380(f); 1365(m);
1360(m); 1260(f) cm⁻¹.

RMN-H¹(CCl₄) δ : 0,80(d,6H); 0,94(s,3H); 1,25-1,70(m,11H) ppm.

EM(%B) : 152(M⁺, no observable); 138(45); 95(94); 83(41); 82(53);
69(36); 68(100); 56(44); 55(47); 54(78); 42(62).

III.5.f. Hidrogenación catalítica del triflato de 1,8,8-trimetil-2-oxo biciclo [3.2.1] octen-3-ilo-4 (XVI).

Se realizó de acuerdo con el procedimiento general empleando Ni-Raney W-2 como catalizador. El análisis cromatográfico del bruto de reacción (1 x 1/8", BDS, 10% en Chromosorb W-AW-DMCS 80-100, 100°C) dió como resultado la formación de 2-exohidroxi-1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octano con un rendimiento del 80% y un 20% de homoalcanfor (XIII).

La separación del alcohol se llevó a cabo por cromatografía gaseosa preparativa (2 x 3' x 3/8", Apiezón M, 20% en Chromosorb P-AW-DMCS 60-80, 140°C) identificándose por sus propiedades espectroscópicas.

2-exohidroxi-1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octano.

PF: 235°C (17).

PF: 233-234°C.

IR(CCl₄) ν : 3625(d); 1450(m); 1390(d); 1370(d); 1260(f); 1100(f);
1040(f); 1020(f) cm⁻¹.

RMN-H¹(CCl₄) δ : 0,65(s,-OH); 0,80(d,9H); 1,10-1,70(m,10H) ppm.

EM(%): 168(M⁺, no se observa); 153(99); 150(49); 135(100);
109(78); 107(71); 95(45); 93(47); 79(36); 69(58); 41(36).

III.5.g. Hidrogenación catalítica del triflato de 1,8,8-trimetil-4-oxo biciclo [3.2.1] octen-2-ilo-2 (XVII).

La reacción y el análisis cromatográfico del bruto de reacción se realizaron en las mismas condiciones que para XVI, arrojando el análisis los siguientes resultados: 95% de 4-exohidroxi-1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octano. Para aislar dicho alcohol se procedió a una separación por cromatografía gaseosa (mismas condiciones que en el apartado anterior); a pesar de usar condiciones muy suaves y columnas recientemente preparadas se obtuvo el producto de deshidratación del alcohol. La correspondiente olefina se caracterizó por sus propiedades espectroscópicas.

4-exohidroxi-1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octano.

EM(%): 168(M⁺, no se observa); 150(31); 135(69); 121(31); 111(31);
107(69); 94(100); 93(38); 83(38); 81(38); 41(38).

1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octen-3-ilo.

IR(CCl₄) ν : 3070(d); 1645(d); 1470(m); 1450(d); 1380(d); 1360(d);
890(f) cm⁻¹.
PMN-H¹(CCl₄) δ : 1,10(s, 9H); 1,35-1,85(m, 9H); 4,50(d, 1H); 4,55(m, 1H) ppm.
EM(%): 150(M⁺, 32); 135(100); 108(32); 107(39); 93(50); 91(19);
81(23); 79(44); 77(16); 67(26); 41(26).

III.5.h. Preparación del catalizador Ni-Raney tipo W-2 (8).

Como ya se indicó en el apartado III.1.e. el catalizador empleado es del tipo W-2 (10) por su modo de preparación.

Unos 50 g de aleación comercial Ni/Al al 50% se añaden en pequeñas porciones a 800 ml de disolución acuosa de NaOH al 20% enfriados a 0°C. Después de la adición y cuando cesa el desprendimiento de hidrógeno, se deja estar a temperatura ambiente unos minutos, calentándose posteriormente al baño maría durante dos horas. Se decanta la solución alcalina y se añaden 400 ml de disolución fresca de sosa al 20%, continuándose la calefacción durante otra hora más.

Por decantaciones sucesivas, el catalizador se lava con agua destilada hasta alcanzar pH neutro; posteriormente se lava con etanol destilado cuatro veces, guardándose sumergido en etanol. Es recomendable la rápida utilización del catalizador pues sufre una pronta desactivación.

III.6. Reacción de los triflatos de vinilo con hidruro de litio y aluminio.

III.6.a. Procedimiento general de reducción de triflatos con H_4LiAl .

A una suspensión de 50 mmol de hidruro de litio y aluminio en 50 ml de éter anhidro se agregan 10 mmol de triflato disueltos en 25 ml de éter anhidro. La mezcla resultante se agita durante 48 horas a temperatura ambiente; transcurrido este tiempo, se hidroliza, enfriando con baño de hielo, con disolución fría saturada de cloruro amónico en agua. Después se separan las fases orgánica y acuosa, extrayéndose esta con 150 ml de éter etílico en tres porciones. El conjunto de extractos etéreos se lava con agua, secándose a continuación sobre sulfato magnésico recientemente calcinado. Una vez eliminado el disolvente se procedió a un análisis cromatográfico del residuo.

III.6.b. Reducción del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo (IX).

El residuo se cromatografió en las siguientes condiciones: 4 x 1/4", Adipato de polietilenglicol, 10% en Chromosorb W 80-100, 120°C. De esta forma se identificó como único producto formado el ciclohexanol, confirmándose la estructura por espectrometría de masas. El rendimiento fué cuantitativo.

III.7. Reacción de los triflatos vinílicos con n-butil-litio.

III.7.a. Procedimiento general.

Es el mismo método empleado por Corey et al (18). A un matraz de dos bocas equipado con refrigerante de reflujo y agitación magnética, en donde se han colocado 10 mmol de triflato en 25 ml de THF anhidro, se añaden 25 mmol de n-butil-litio a través de un "septum" que cierra una de las bocas del matraz. Realizada la adición a -78°C , se deja a esa temperatura durante cuatro horas y veinte más a temperatura ambiente. Para hidrolizar, se añade agua, una vez enfriado el bruto de reacción; si la disolución de sales de litio no es completa, se adicionan unos ml de HCl al 5%. Se extrae con tres porciones de 50 ml de cloruro de metileno, se lavan los extractos orgánicos con agua, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente.

Los rendimientos se determinaron por pesada y los productos de reacción se identificaron por comparación de sus tiempos de retención con los de muestras preparadas por nosotros o comerciales.

III.7.b. Reacción del triflato de 1-ciclohexen-1-ilo (IX) con n-butil-litio.

El análisis cromatográfico ($2 \times 1/4"$, Carbowax 20 M, 10% en Chromosorb W-AW-DMCS 80-100, 120°C) nos da como resultado la formación como único producto de la ciclohexanona con un rendimiento del 60%.

III.7.c. Reacción del triflato de 1,8,8-trimetil-2-oxo-biciclo [3.2.1] octen-3-ilo-4 (XVI).

En la reacción de XVI con $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ se forma con rendimiento cuantitativo la 1,3-dicetona correspondiente (XV). Las condiciones del análisis cromatográfico fueron: $1 \times 1/8"$, BDS, 10% en Chromosorb W-AW-DMCS 80-100, 120°C .

III.7.d. Reacción del triflato de 1,8,8-trimetil-4-oxo-biciclo [3.2.1]
octen-2-ilo-2 (XVII).

Se obtuvo el mismo resultado que en el apartado anterior; es decir se forma XV con un rendimiento del 100%. El análisis cromatográfico del bruto de reacción también se llevó a cabo en las mismas condiciones anteriormente expuestas.

Al igual que en el apartado III.1. la cromatografía gaseosa analítica se realizó en un aparato marca Hewlett-Packard modelo 5750 equipado con detector de ionización de llama y empleando nitrógeno como gas portador.

La cromatografía gaseosa preparativa se llevó a cabo en un cromatógrafo marca Perkin-Elmer modelo F-21 utilizando N_2 como portador y equipado con detector de ionización de llama.

Estas condiciones son extensibles a los apartados III.2., III.3., III.5. y III.6.

III.8. Bibliografía

- (1) Rupe H. und Häfliger F., *Helv. Chim. Acta.*, 23, 139 (1940).
- (2) Büchi G., McLeod W. and Padilla J.O., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4438 (1964).
- (3) Rupe H. und Vignano T., *Helv. Chim. Acta.*, 20 II, 1075 (1937).
- (4) Favre H., Marinier B. and Richer J.C., *Can. J. Chem.*, 34, 1329 (1956).
- (5) Rupe H. und Frey W., *Helv. Chim. Acta.*, 27, 627 (1944).
- (6) Arndt F., *Org. Synth. Coll.*, 2, 461 (1943).
- (7) Arndt F., *Chem. Ber.*, 73, 606 (1940).
- (8) Favre H. and Richer J.C., 37, 417 (1959).
- (9) Cornubert P., *Bull. Soc. Chim. France.*, 19, 5, 522 (1954).
- (10) Pavlic A.A. and Adkins H., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 695 (1947).
- (11) García Martínez A., Herrera Fernández A., Martínez Alvarez R. y Sánchez Muñoz G., *An. Quim.*, 00, 0000 (1980).
- (12) Burdon J., Farazmand I., Stacey H. and Tatlow J.C., *J. Chem. Soc.*, 2574 (1957).
- (13) Stang P.J., Comunicación personal.
- (14) Stang P.J., Dueber E., Pfeifer W.D., Summerville R.H., Scheleyer P.v.R., Hummel K., Bocher S., Harding C.E. and Hanack M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 9, 521 (1970).
- (15) Pfeifer W.D., Bahn C.A., Scheleyer P.v.R., Bocher S., Harding C.E., Hummel K., Hanack M. and Stang P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1513 (1971).
- (16) Billy J.M., Favre H. and Lalancette J.M., *Can. J. Chem.*, 39, 835 (1961).
- (17) Favre H., Lefebvre M. and Richer J.C., *Can. J. Chem.*, 37, 403 (1959).
- (18) Corey E.J. and Balanson R.D., *Tetrahedron Lett.*, 34, 3153 (1973).

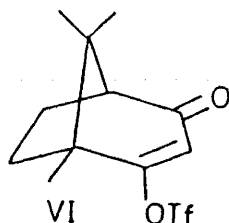
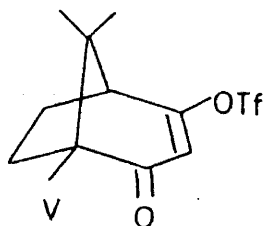
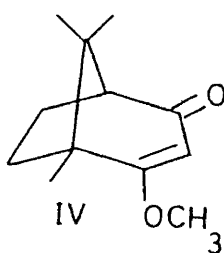
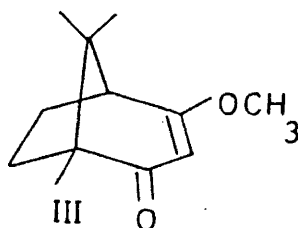
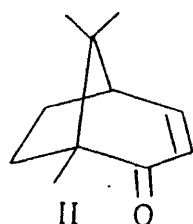
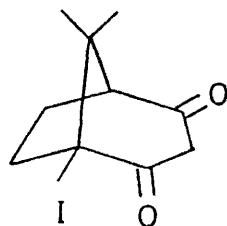
IV. PARTE ESPECTROSCOPICA

En esta parte espectrocópica solamente se describen aquellos espectros de mayor interés teórico y los de aquellas sustancias de las cuales no existe referencia bibliográfica alguna. Por el contrario, en la parte experimental se describen los espectros de todos los productos sintetizados en la realización de esta Memoria.

Al igual que en anteriores capítulos, se usa una distinta numeración para los productos que en la parte teórica y que en la parte experimental.

IV.1. Espectroscopia ultravioleta.

Todos los espectros realizados se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 124, en células de 1 cm. de camino óptico y empleando etanol como disolvente.



La tabla siguiente refleja los resultados obtenidos para la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Los valores teóricos del máximo de absorción han sido calculados con las tablas de Woodward-Fieser. En el caso de V y VI la contribución del grupo TfO se ha supuesto similar a la del grupo AcO, para los cálculos teóricos.

Compuesto	$\lambda_{\text{máx. nm}}(\text{obs.})$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{máx. nm}}(\text{cal})$
I	260	3,92	257
II	231	3,94	• 227
III	250	4,67	257
IV	253	3,96	257
V	230	4,10	233
VI	231	3,60	233

En el caso de I, el valor de $\lambda_{\text{máx.}}(\text{obs})$ debe ser considerado como debido a la contribución de las dos formas endólicas correspondientes, que como ya se indicó en la Parte Teórica de esta Memoria se deben encontrar en el equilibrio tautomérico en la proporción 57/43.

Si comparamos los valores de absorción para II y V, que son semejantes, es de destacar el bajo efecto batocrómico del grupo TfO, incluso menor que el del grupo AcO que, para esa posición, es de 6 nm. Ello sugiere que el efecto +M del grupo TfO es menor que el del grupo AcO, lo que está de acuerdo con la experiencia química.

Por otro lado, si comparamos los espectros de III y IV y de V y VI se observa un desplazamiento batocrómico de IV respecto a III y de VI respecto de V. El isómero posicional de II, también muestra ese desplazamiento, teniendo su máximo de absorción a 233 nm (1), mientras que II lo posee a 231. Es decir, en las estructuras en las cuales el carbonilo y un metilo apical son contiguos provocan valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ menores que para aquellos sistemas en los cuales el grupo cetónico no es contiguo al metilo cabeza de puente.

IV.2. Espectroscopía infrarroja.

Todos los espectros se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 257, empleando células de CaNa de 0,1 mm de camino óptico y CCl_4 como disolvente, excepción hecha de XI que fué grabado en CHCl_3 .

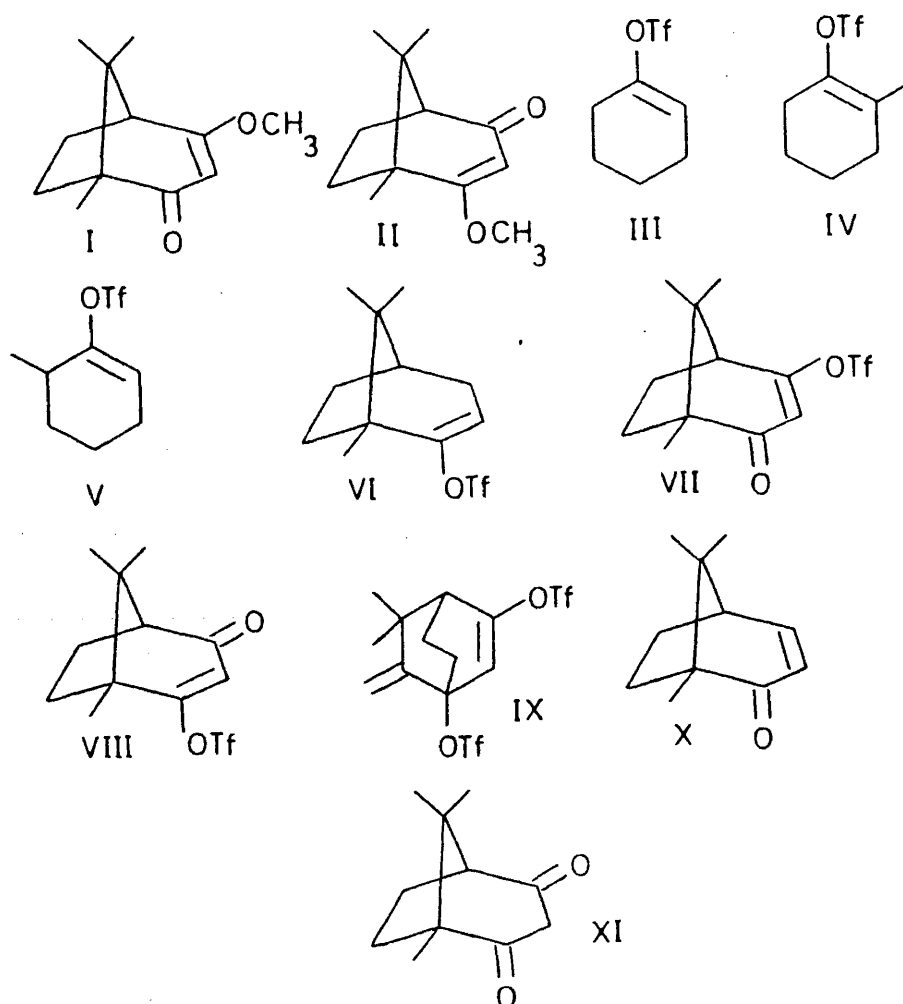


Tabla 1

Triflatos	III	IV	V	VI
$\nu_s(\text{SO}_2)$	1240(m)	1240(f)	1240(f)	1250(f)
$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1415(f)	1410(mf)	1410(mf)	1420(f)
$\nu(\text{C-F})$	1210(mf)	1205(mf)	1205(mf)	1220(mf)
$\nu(\text{C-O})$	1140(mf)	1140(mf)	1140(mf)	1140(mf)
$\nu(\text{C-C})$	1680(d)	1695(d)	1670(d)	1665(d)
$\nu_s(\text{CH}_3)$		1340(d)	1355(d)	1380(d)
$\nu(\text{C}_{sp} \text{ 2-H})$	2850(md)	2990(md)	3050(md)	3060(md)

Triflatos	VII	VIII	IX
$\nu_s(\text{SO}_2)$	1250(f)	1255(mf)	1260(mf)
$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1440(mf)	1430(mf)	1430(mf)
$\nu(\text{C-F})$	1225(mf)	1220(mf)	1220(mf)
$\nu(\text{C-O})$	1145(mf)	1145(mf)	1150(mf)
$\nu(\text{C=O})$	1695(mf)	1700(mf)	
$\nu(\text{C-C})$	1650(m)	1630(m)	1715(d); 1655(m)
$\nu_s(\text{CH}_3)$	1380(d) 1360(m)	1390(d) 1380(d)	1375(d); 1350(m)
$\nu(\text{C}_{sp} \text{ 2-H})$	3100(md)	3100(md)	3100(md)

Tabla 2

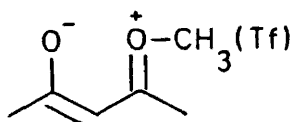
Producto	I	II	VII
ν (C=O)	1660(f)	1660(f)	1695(mf)
ν (C=C)	1615(mf)	1595(mf)	1650(m)
ν (C-O)	1220(f)	1220(f)	1145(mf)
ν (C _{sp} ² -H)	3020(md)	3010(md)	3100(md)
Producto	VIII	X	XI
ν (C=O)	1700(mf)	1660(mf)	1700(f);1725(f)
ν (C=C)	1630(m)	1605(d)	
ν (C-O)	1145(mf)		
ν (C _{sp} ² -H)	3100(md)	3025(d)	

En la tabla 1 recogemos las principales frecuencias de vibración de los triflatos (III, IV, V, VI, VII, VIII y IX), mientras que en la tabla 2 se adjuntan las frecuencias de vibración principales de las cetonas α - β insaturadas y demás compuestos carbonílicos.

Como se puede observar, el grupo TfO posee cuatro bandas muy importantes e intensas, que aunque muy útiles para conocer la presencia de dicho agrupamiento, no son sensibles a la estructura unida al grupo triflato.

Como peculiaridades más importantes podemos destacar las siguientes:

- 1) Si observamos las frecuencias de vibración ν (C-C) de III, IV y V, podemos apreciar como valor máximo el correspondiente a IV, pues es este triflato el que presenta una mayor sustitución en el doble enlace.
- 2) La frecuencia de vibración ν (C=O) de I es menor que la de VII debido a una menor participación de la forma canónica A en el caso del agrupamiento TfO por su menor efecto +M.



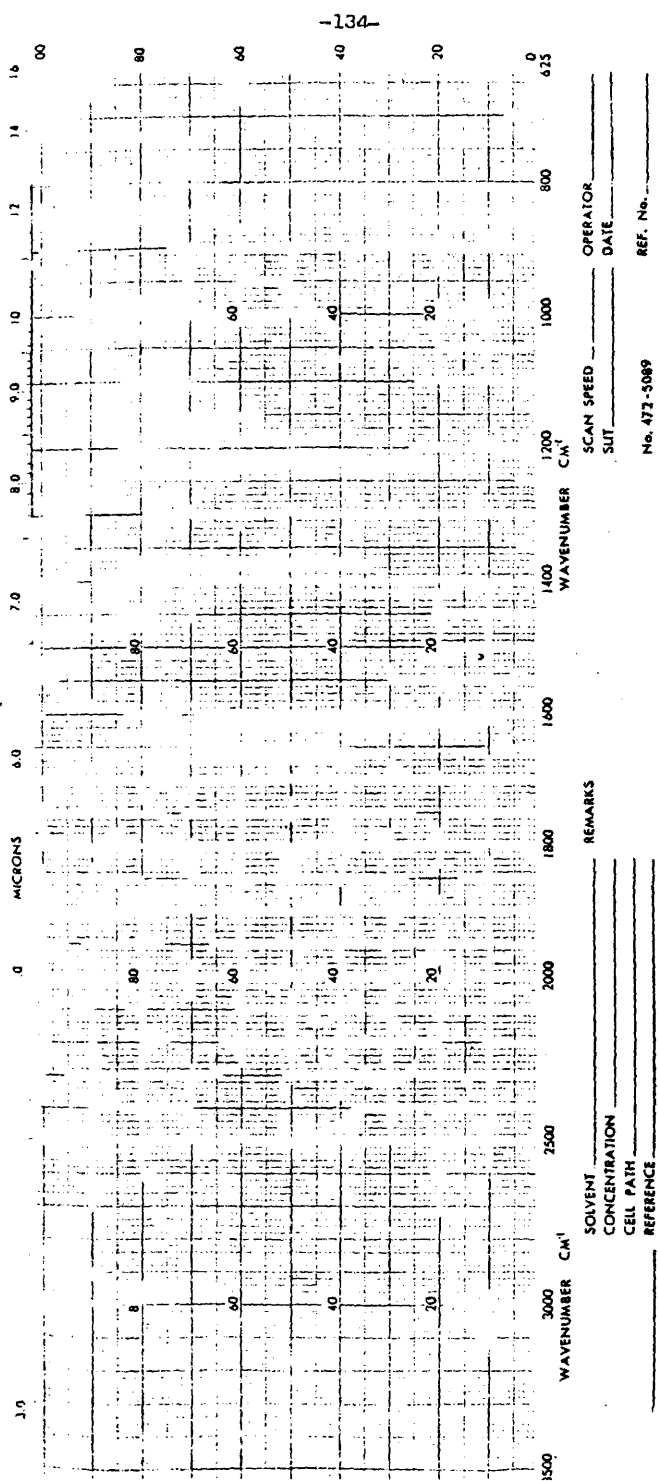
A

- 3) Lo mismo sucede para la frecuencia de vibración ν (C-C), debido también al menor efecto +M del grupo triflato respecto del grupo metoxilo.

4) En el caso de X, se presenta una situación anómala pues debería presentar esta cetona $\alpha - \beta$ insaturada valores máximos de $\nu(C=O)$ y $\nu(C=C)$, siendo por el contrario VIII quien presenta mayor $\nu(C=O)$ y VII quien lo hace para $\nu(C=C)$.

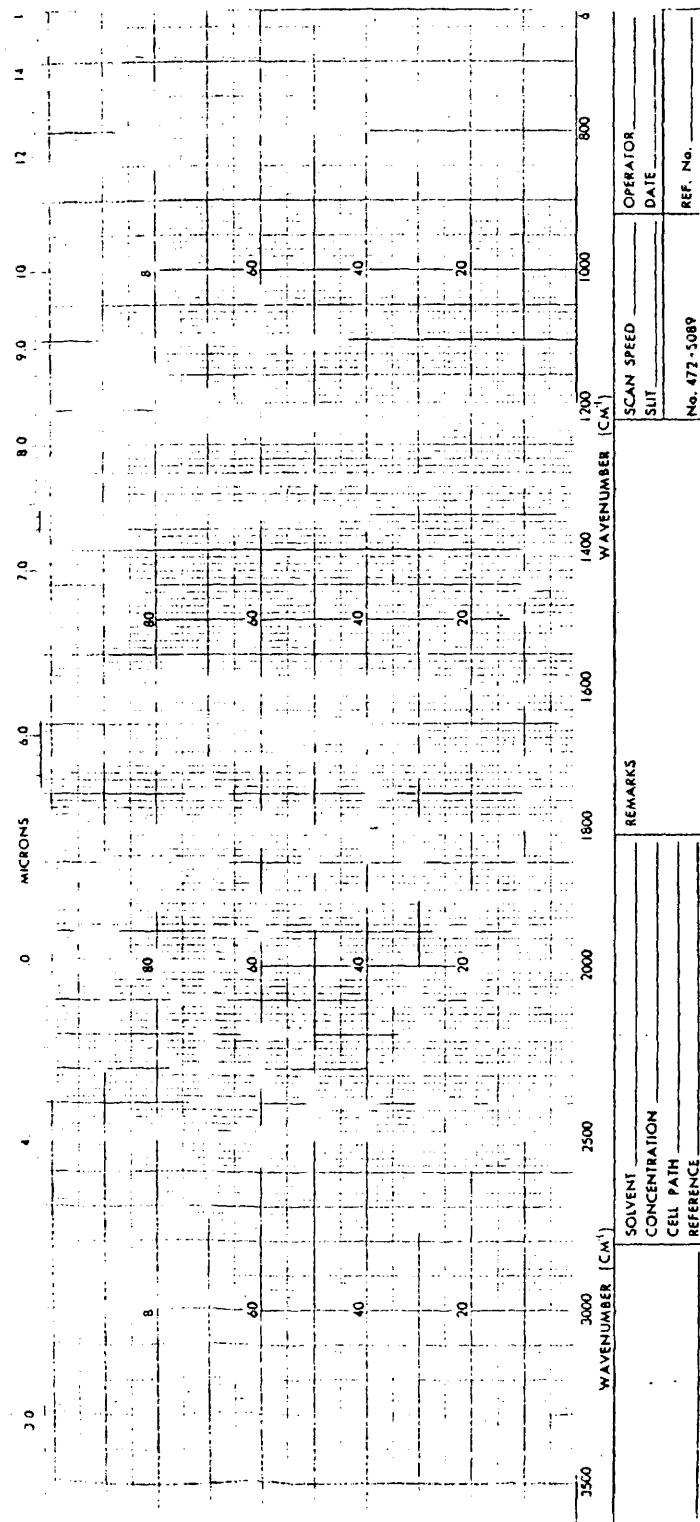
5) En cuanto a la frecuencia $\nu(C=O)$ la participación diferencial de la forma canónica A explica el porqué esta frecuencia es menor para VII y VIII que para los correspondientes ésteres I y II.

IR - I



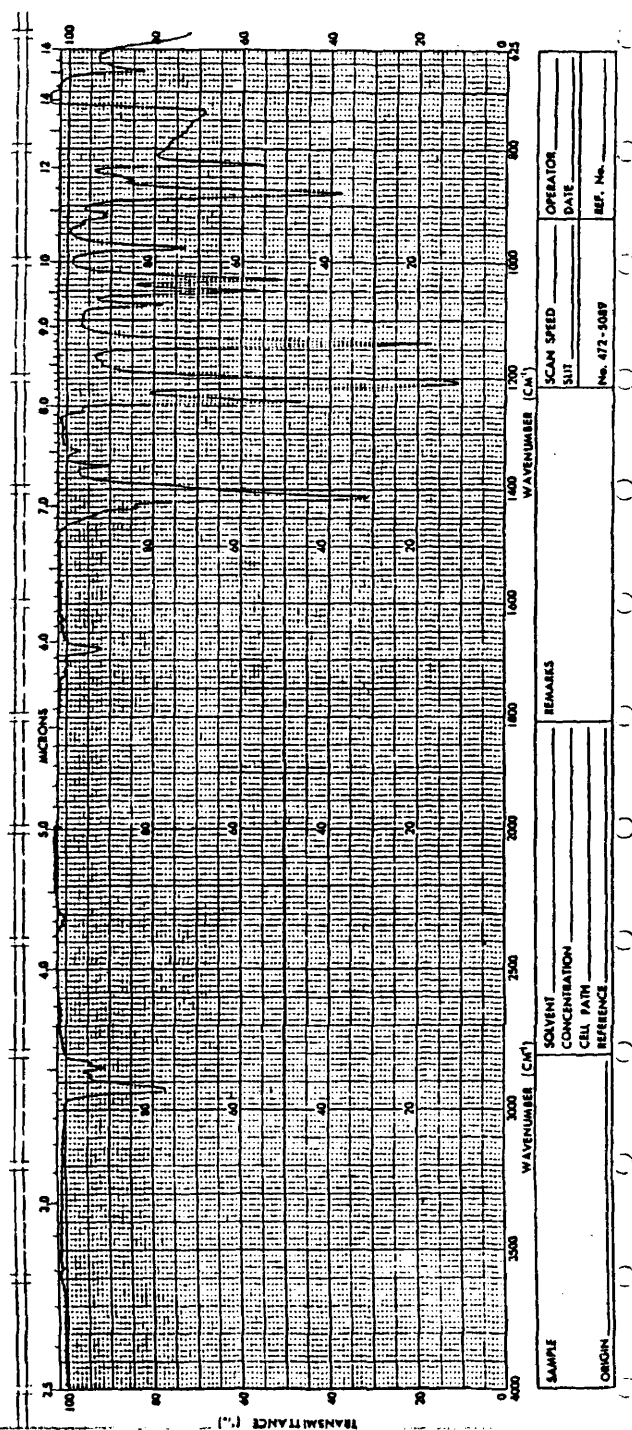
IR - II

-135-



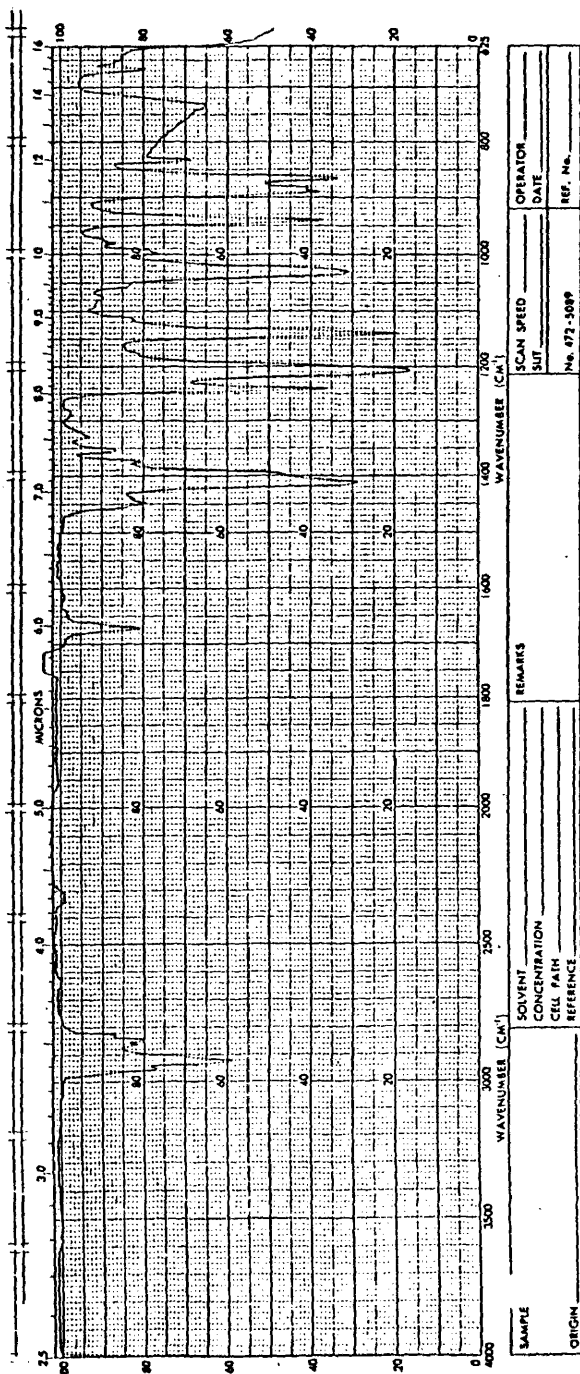
REMARKS	WAVENUMBER (CM ⁻¹)		WAVENUMBER (CM ⁻¹)		WAVENUMBER (CM ⁻¹)	
	3500		1200		800	
	2500		1400		1600	
	2000		1800		2000	
SOLVENT		SCAN SPEED		OPERATOR		
CONCENTRATION		SUIT		DATE		
CELL PATH		No. 472-5089		REF. No.		
REFERENCE						

IR-III



SAMPLE	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
						SUT	DATE
ORIGIN						No. 472-5089	REF. No.

IR-V



SAMPLE	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
						SUT	DATE
ORIGIN						No. 472-1089	REF. No.

INFRARED SPECTRUM

WAVENUMBER (CM⁻¹)

WAVELENGTH (MICRONS)

TRANSMITTANCE (%)

SAMPLE

CONCENTRATION

CELL WITH

REFERENCE

REMARKS

SCAN SPEED

OVERSCAN

10.16

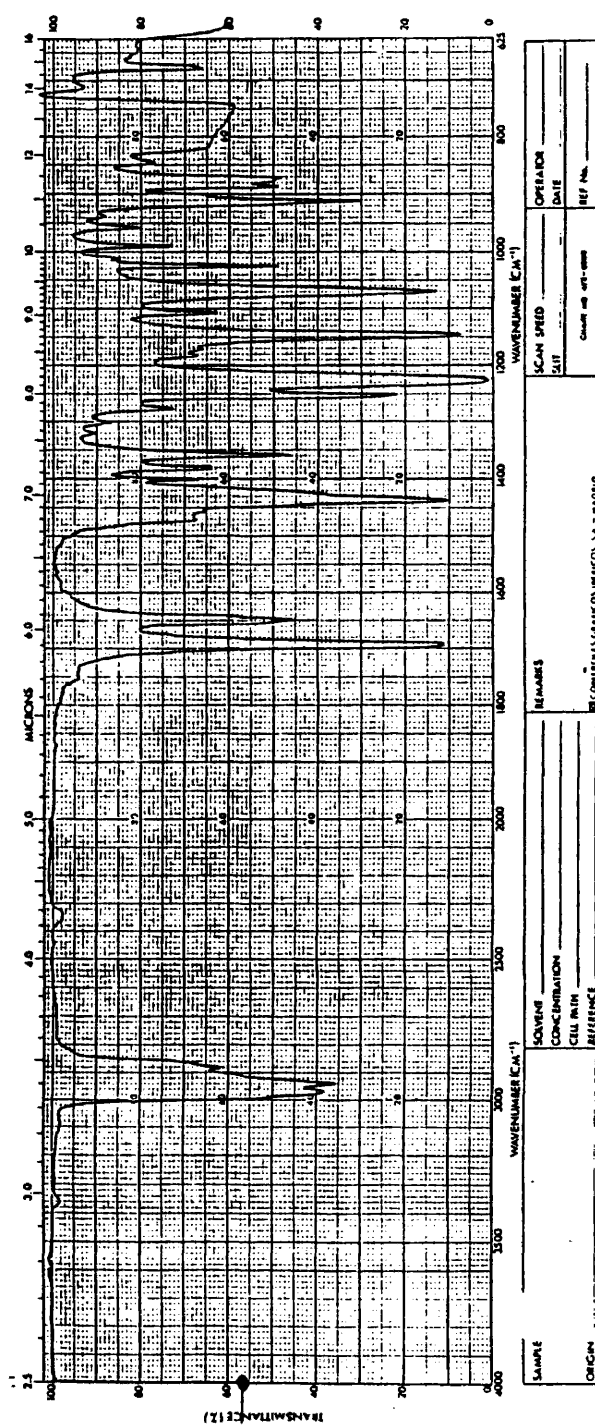
1.17 sec

Chart No. 107-1000

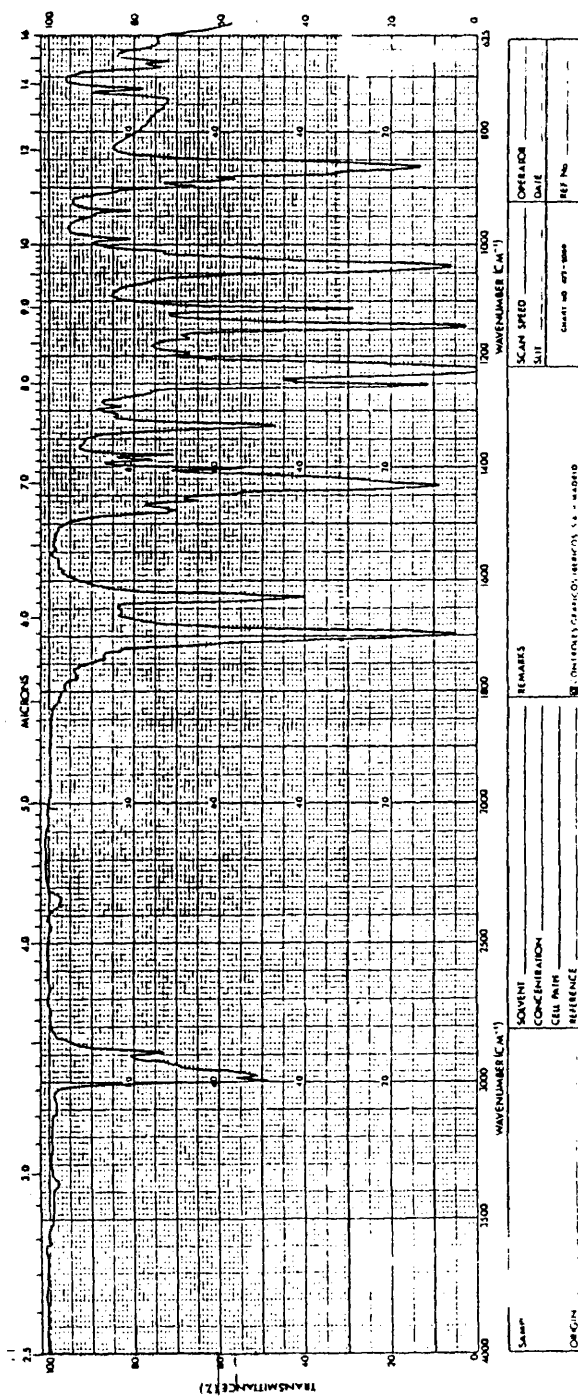
Don't touch the chart or the pen.

SAMPLE	REMARKS		SCAN SPEED C/S	OPERATOR DATE
	SOLVENT CONCENTRATION CELL PATH REFERENCE	COMMENTS (e.g., 100% trans)		
ORGANIC				

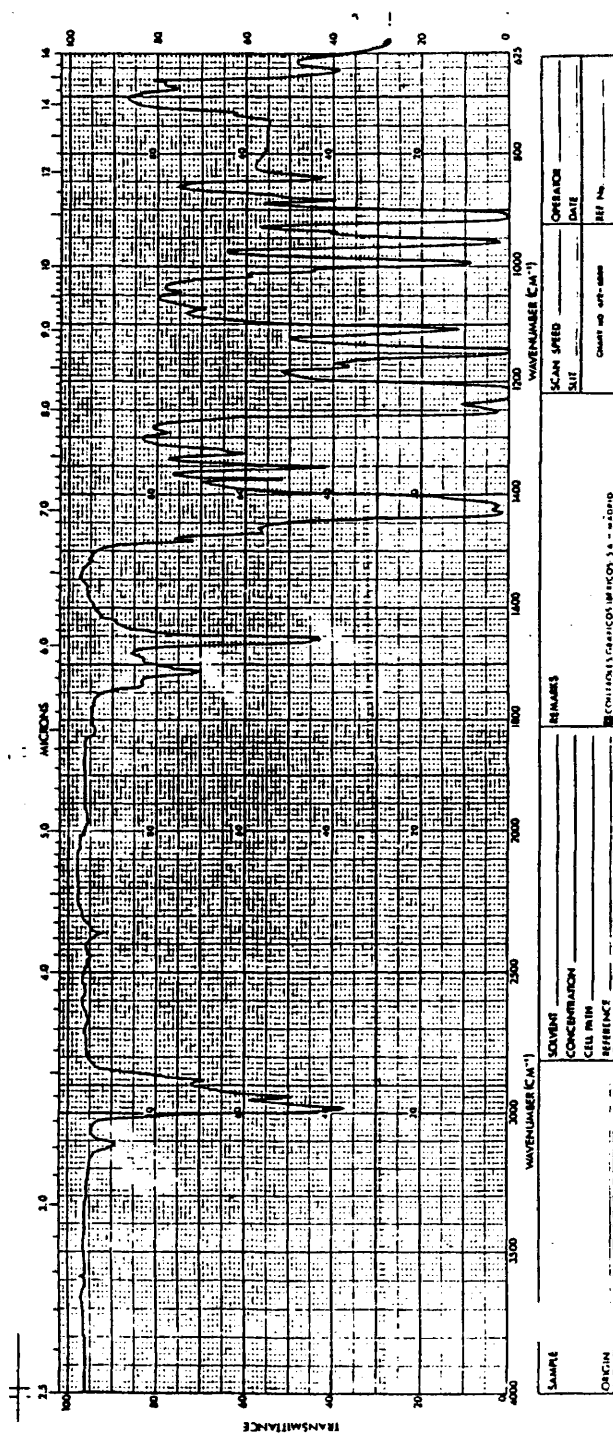
IR-VII



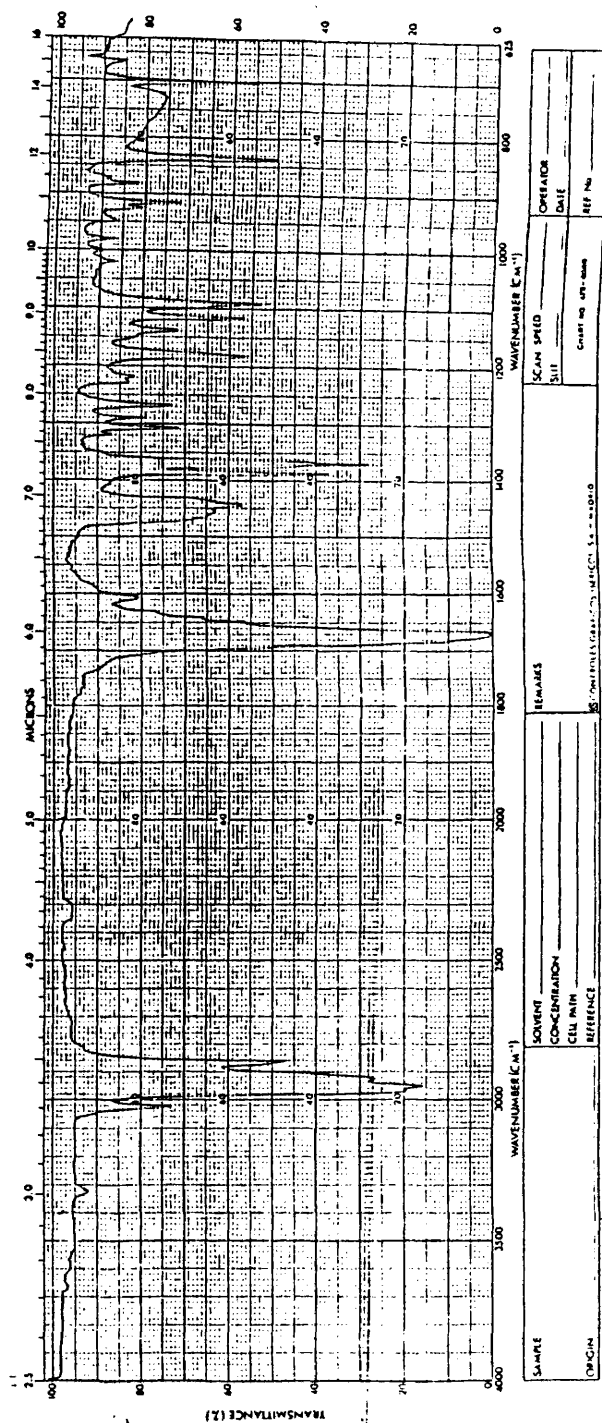
IR-VIII



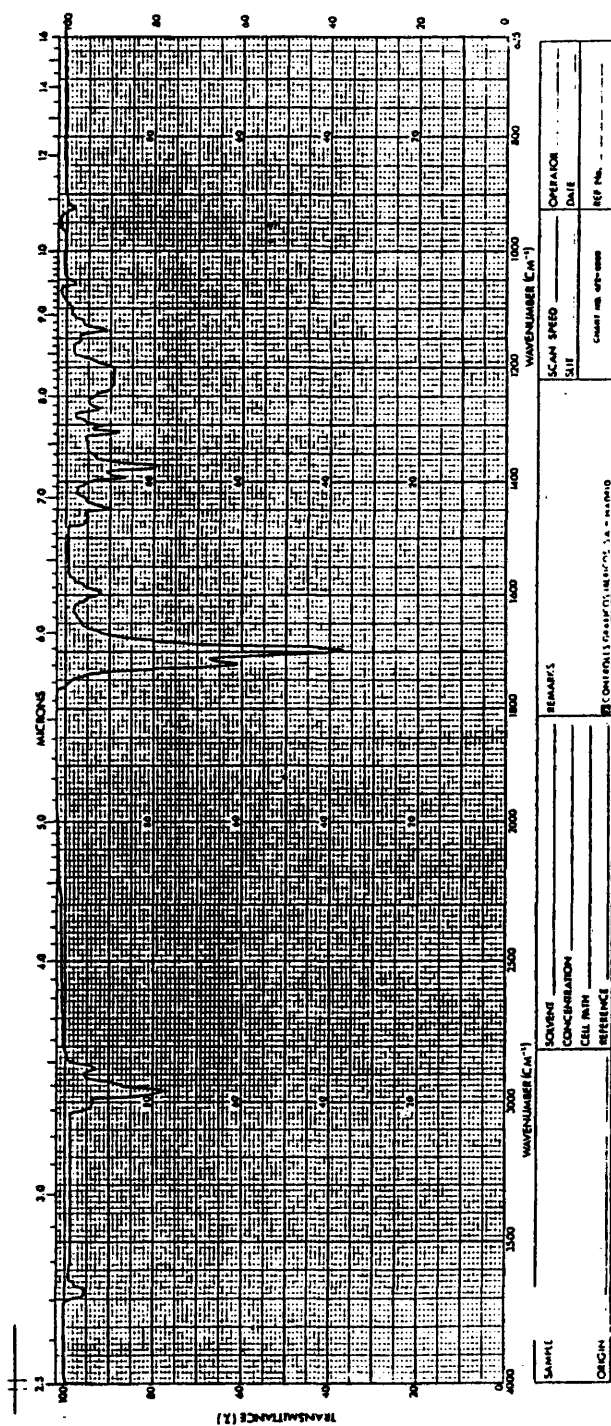
Sample	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
						DATE	REF. NO.



IR-X

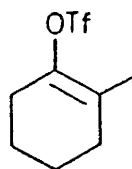


SAMPLE	SOLVENT _____ CONCENTRATION _____ CELL PATH _____ REFERENCE _____	REMARKS	OPERATOR _____ DATE _____ SCAN SPEED _____ SILENCE _____ CHART NO. (if any) _____	REF. No. _____

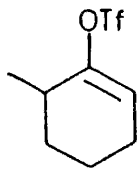


IV.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica.

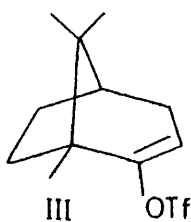
Los espectros de las sustancias de la siguiente tabla se han registrado en un aparato Varian T-60 A (60 MHz), empleando CCl_4 como disolvente.



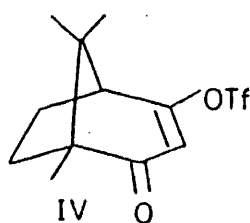
I



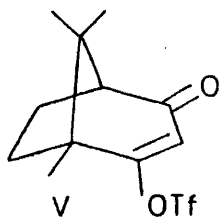
II



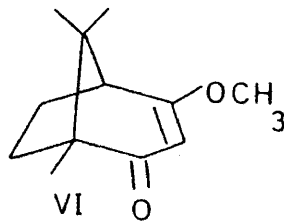
III



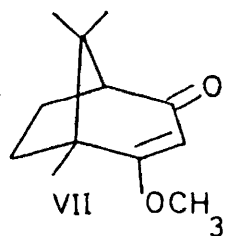
IV



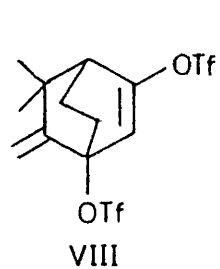
V



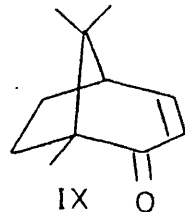
VI



VII



VIII



IX

Es de destacar la diferencia de desplazamiento químico en los protones olefinicos cuando el doble enlace está sustituido por un grupo triflato o por un grupo metoxilo, resonando a campos más bajos los primeros a causa inequívoca del mayor efecto -I de un agrupamiento $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$.

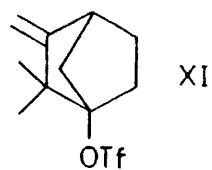
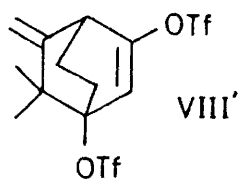
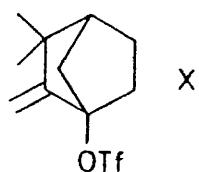
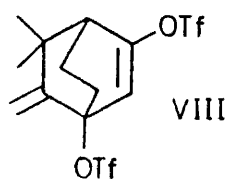
La resonancia magnética nuclear permite una clara diferenciación entre los isómeros I y II, pues este último y a diferencia del primero, posee un protón olefinico, que como triplete y con una constante de acoplamiento de 4 Hz resuena a 5,55 ppm.

Asimismo, esta técnica permitió asignar la correcta estructura de VIII; en dicho caso cabía la posibilidad de formación de un isómero (VIII') que tuviese las posiciones de los grupos exo-metileno y gem-dimetilo invertidas respecto de VIII. Los valores del desplazamiento químico para los protones olefinicos del agrupamiento exo-metilénico indican claramente que efectivamente se trata de la estructura VIII.

Si observamos los espectros de los triflatos de canfenilo-1 y canfenilo-4 (2) (X y XI), vemos que debido al efecto -I del grupo TFO los protones exo-metilénicos en posición contigua al grupo triflato, resuenan a campos más bajos como se puede observar en la siguiente tabla.

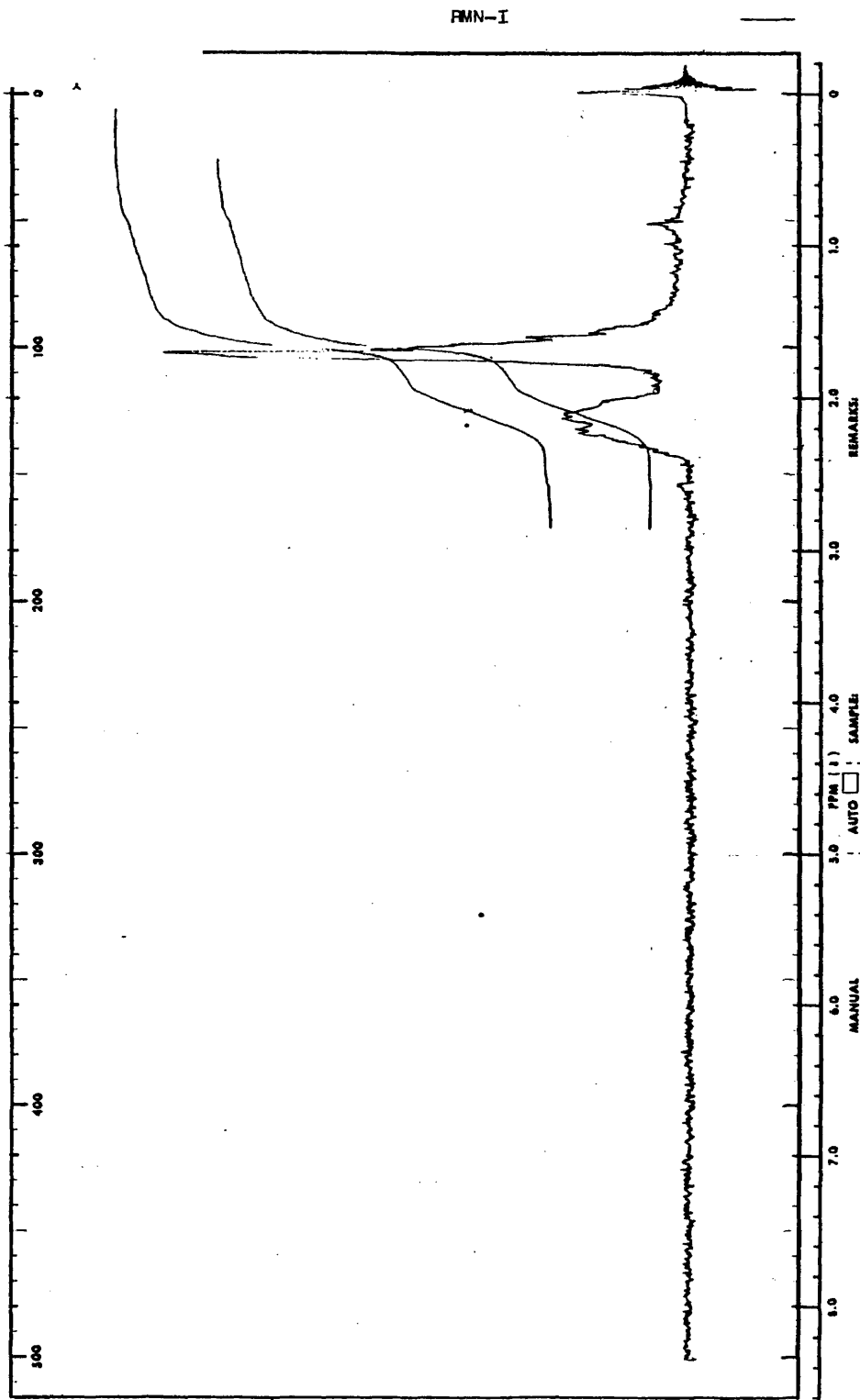
	VIII	VIII'(calculado)	X Triflato de canfenilo-1	XI Triflato de canfenilo-4
C=CH ₂	4,80(s) 5,10(s)	4,72(s) 4,72(s)	4,78(s) 5,06(s)	4,61(s) 4,75(s)

La similitud de valores de δ para VIII y X indica claramente que dichos triflatos tienen una estructura muy semejante; los valores calculados para VIII' también concuerdan perfectamente con los observados para XI, habiendo supuesto la contribución del grupo TFO igual a la del grupo acetato.



Tabla

	II	III	IV	V
Agrupamiento				
-CH=C-OTf	5,55(t) J=4 Hz	5,23(t) J=4 Hz	5,65(d) J=2 Hz	5,75(s)
	VI	VII	VIII	IX
-CH=C-OTf	4,90(s)	4,90(s)	6,10(d) J=3 Hz	5,80(d) J=9 Hz 6,90(q) J=10 Hz



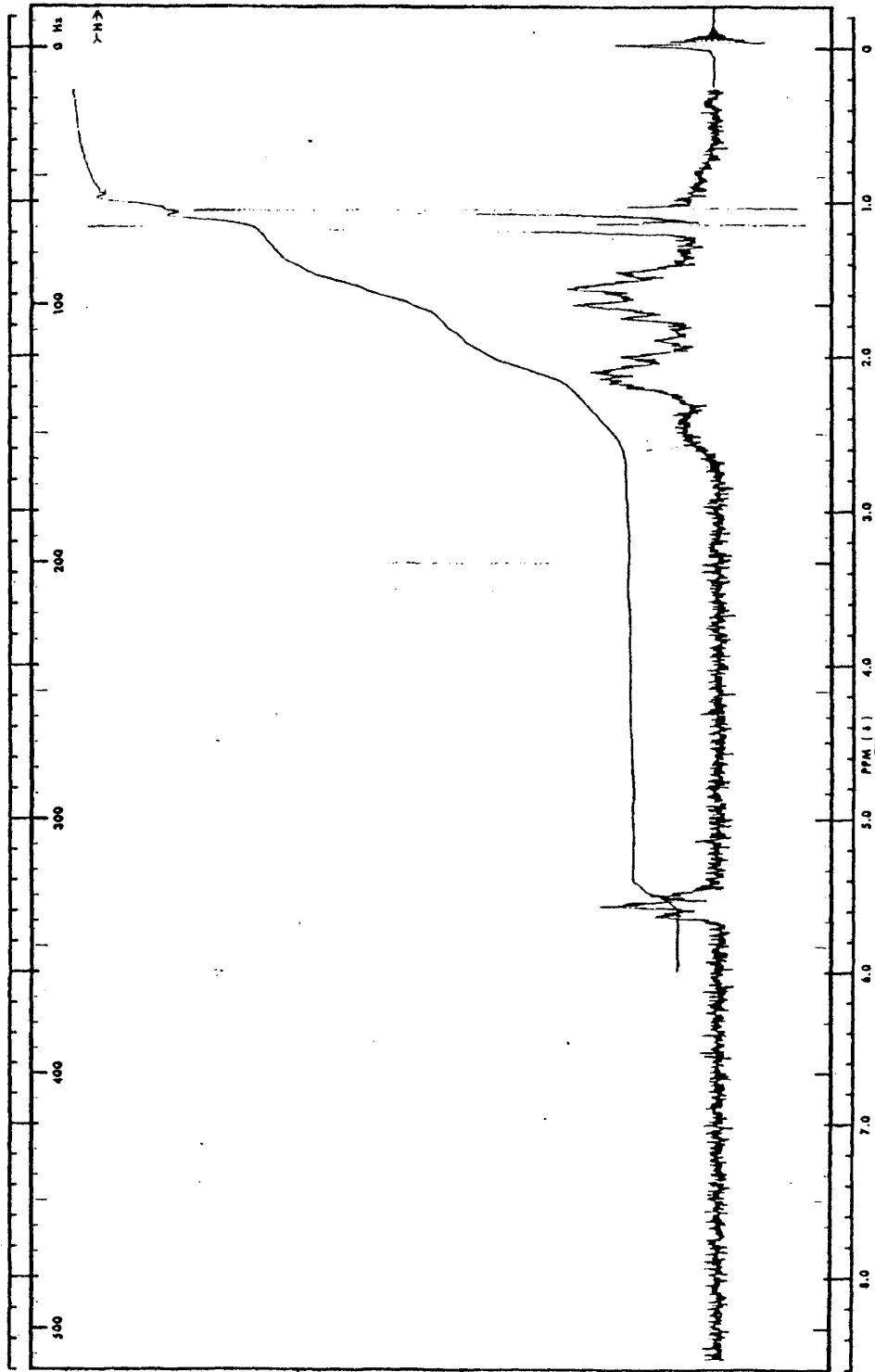
SWEEP OFFSET (Hz):		MANUAL		PPM ()		SAMPLE		REMARKS:
SPECTRUM AMPLITUDE:		SWEEP TIME (SEC):		AUTO				
INTEGRAL AMPLITUDE:		SWEEP WIDTH (Hz):		(150)		(300)		
SPINNING RATE (EPS):		FILTER:		(1)		(2)		
		RF POWER LEVEL:		(0.05)		SOLVENT:		

DATE: _____ OPERATOR: _____

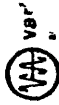
60 MHz NMR SPECTRUM NO. _____



PMN-II



SWEEP OFFSET (Hz):
SPECTRUM AMPLITUDE:
INTEGRAL AMPLITUDE:
SPINNING RATE (RPS):



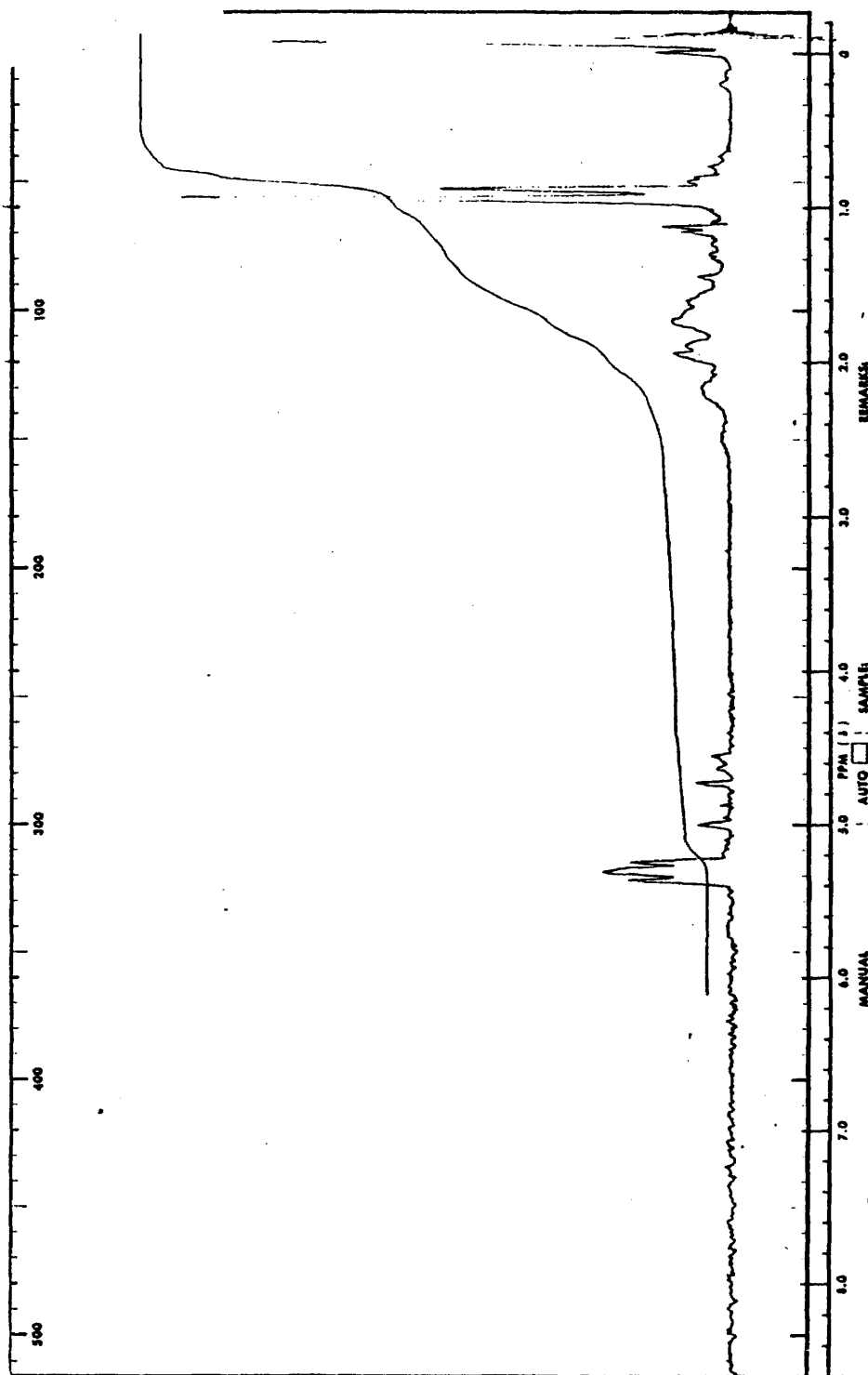
MANUAL ☒ AUTO ☐
SWEEP TIME (SEC): 10.00
SWEEP WIDTH (Hz): 20.00
FILTER: 1 2 3 4 5 6 7 8
RF POWER LEVEL: 0.05

REMARKS:

60 MHz NMR
SPECTRUM NO.

DATE: OPERATOR:

FMN-III



SWEEP OFFSET (Hz): 0
 SPECTRUM AMPLITUDE: 32-543
 INTEGRAL AMPLITUDE: 516
 SPINNING RATE (RPS): 46

MANUAL ☒ AUTO ☐
 SWEEP TIME (SEC): 250
 SWEEP WIDTH (Hz): 500
 FILTER: 1 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 0.2

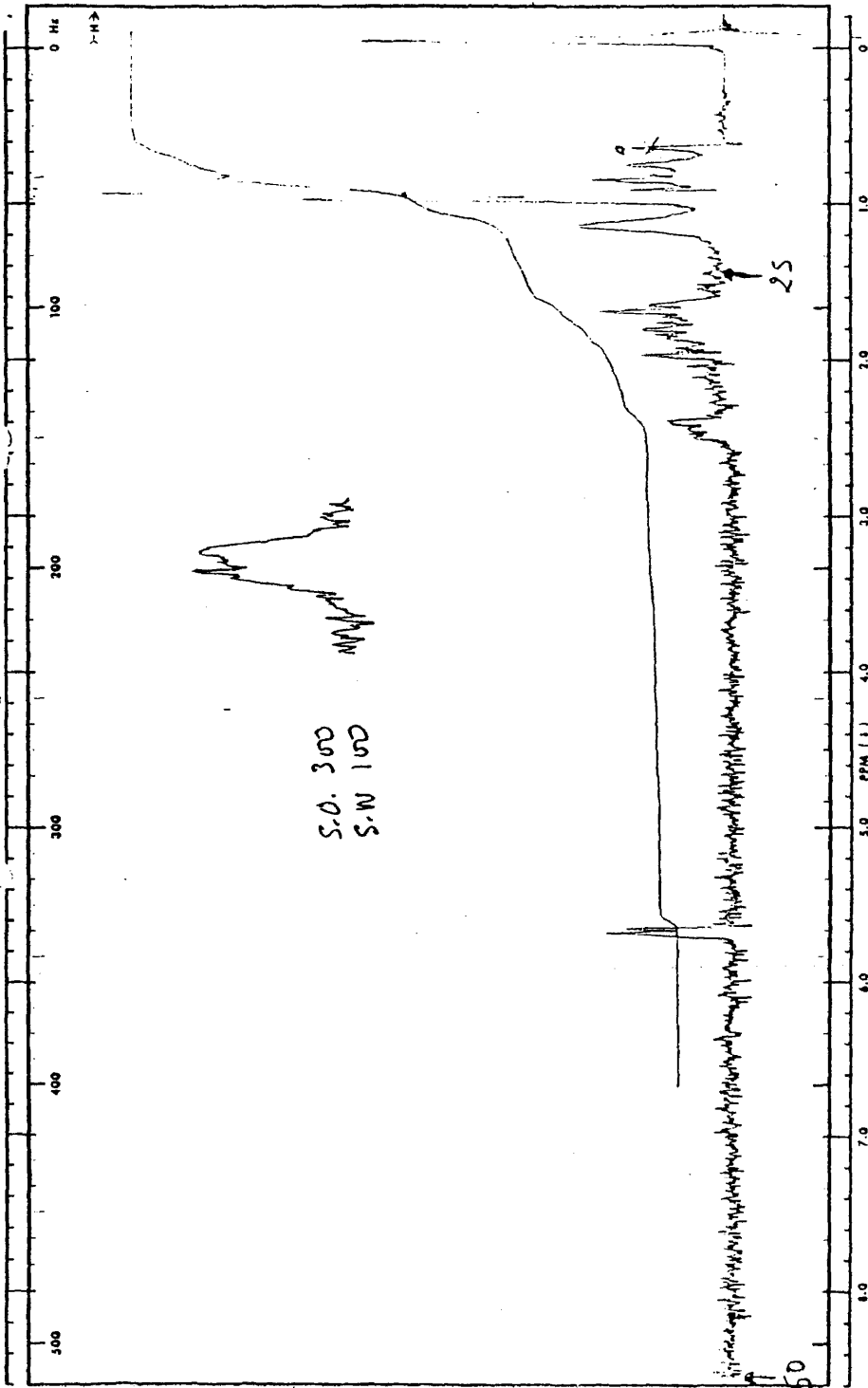
PPM (δ) 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0

SAMPLE: CHL
 SOLVENT: CHL

DATE: 8-6-78
 OPERATOR: CF
 60 MHz NMR SPECTRUM NO.: 652



PMN-IV



SWEEP OFFSET (Hz): 0
 SPECTRUM AMPLITUDE: 50/15
 INTEGRAL AMPLITUDE: 9(16)
 SPINNING RATE (RPS): 44

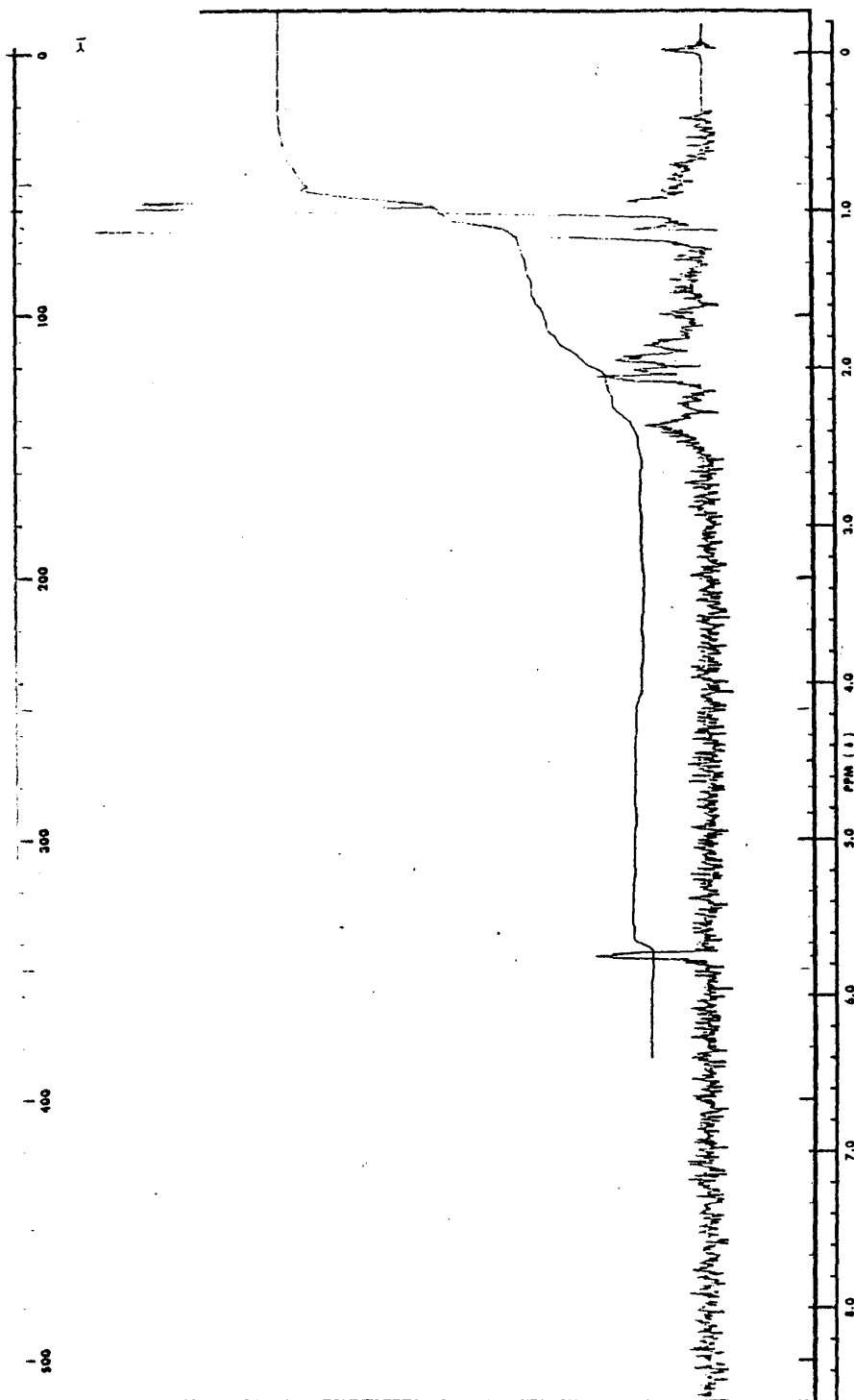
MANUAL ☒ AUTO ☐ SAMPLE:
 SWEEP TIME (SEC): 10.0 (250) (500)
 SWEEP WIDTH (Hz): 10.0 (250) (500)
 FILTER: 10.0 (250) (500)
 RF POWER LEVEL: 0.45

SOLVENT: CDCl₃

DATE: 10/10/78 OPERATOR: C.P. 60 MHz NMR SPECTRUM NO. 846

varian

FMN-V



SWEEP OFFSET (Hz): 0
 SPECTRUM AMPLITUDE: 63
 INTEGRAL AMPLITUDE: 935
 SPINNING RATE (RPS): 4.1

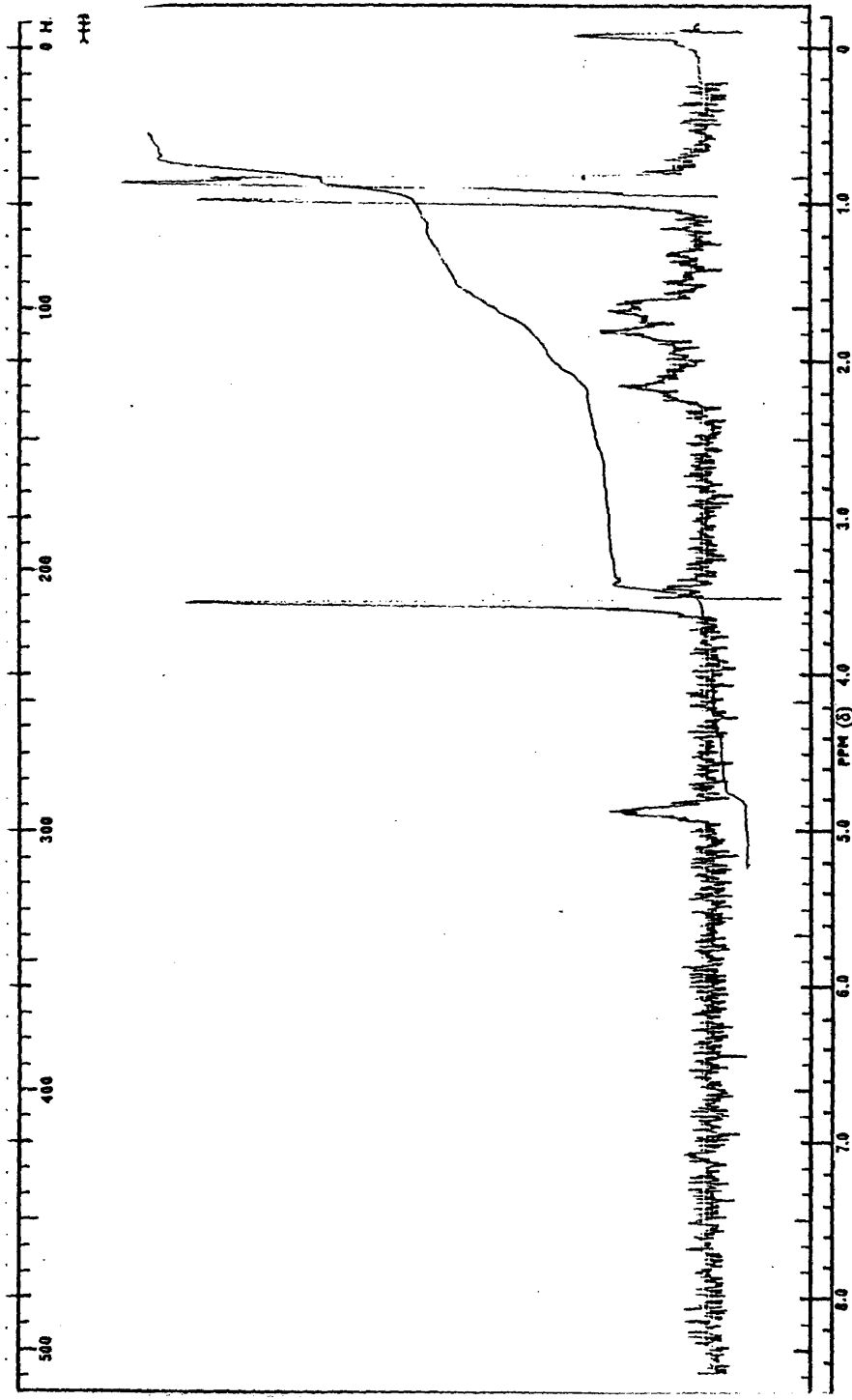
MANUAL ☒ AUTO ☐
 SWEEP TIME (SEC): 10.00
 SWEEP WIDTH (Hz): 25.00
 FILTER: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

SS POWER LEVEL: 0.45
 SOLVENT: CDCl₃

DATE: 10/10/78
 OPERATOR: C.P.L.
 60 MHz NMR SPECTRUM NO.: 847

REMARKS:

PMN-VII



SWEEP OFFSET(Hz): _____
 SPECTRUM AMPLITUDE: _____
 INTEGRAL AMPLITUDE: _____
 SPINNING RATE(RPS): _____

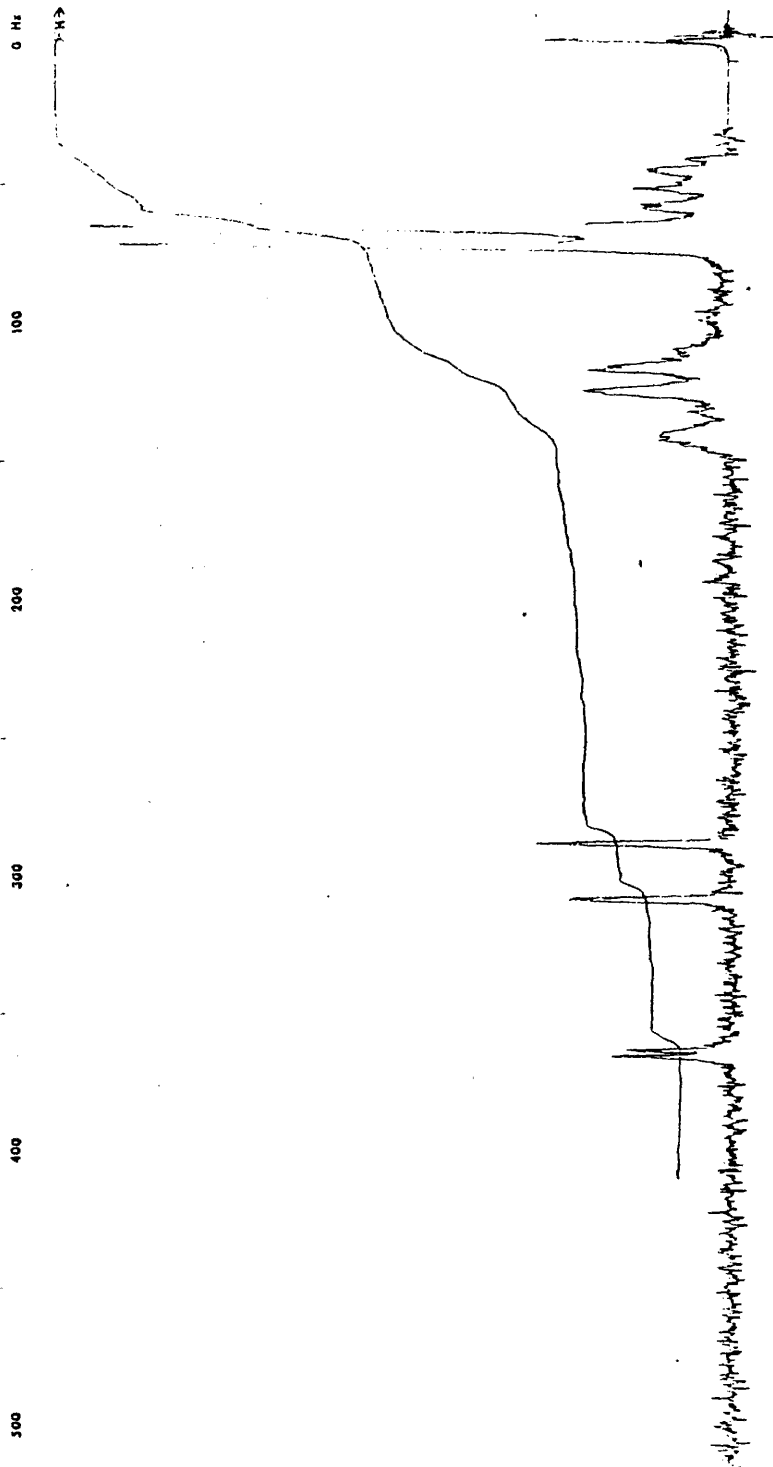
MANUAL ☐ AUTO ☐
 SWEEP TIME(SEC): (250) (500)
 SWEEP WIDTH(Hz): (100) (200)
 FILTER: (1) (2) (3)
 RF POWER LEVEL: (0.5) (1.0)

SAMPLE: _____
 SOLVENT: _____
 REMARKS: _____

60 MHz NMR SPECTRUM NO. _____

DATE: _____ OPERATOR: _____

FMN-VIII



SWEEP OFFSET (Hz): 0
 SPECTRUM AMPLITUDE: 50.0
 INTEGRAL AMPLITUDE: 82.0
 SPINNING RATE (RPS): 46

MANUAL ☒ AUTO ☐
 SWEEP TIME (SEC): 30
 SWEEP WIDTH (Hz): 25
 FILTER: 25 50 100 200 400 800
 EQ POWER LEVEL: 0.45

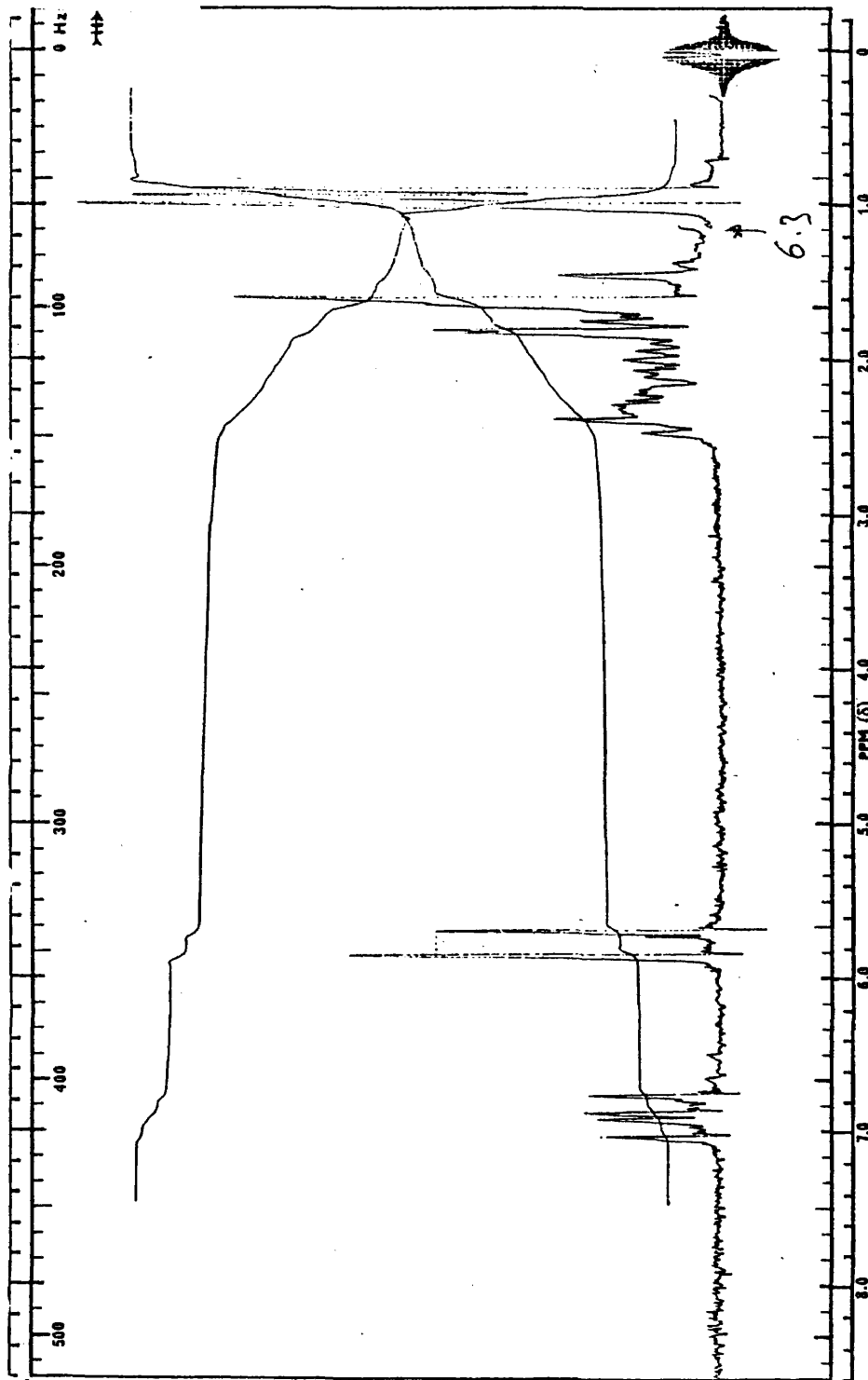
PPM (1) 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0
 SAMPLE:
 SOLVENT: CD4

REMARKS: PPT HS

OPERATOR: C.P. 40 MHz NMR SPECTRUM NO. 848

DATE: 10/10/78

varian
 model 1



REMARKS: look TTS

SAMPLE: 6004

SOLVENT: CDCl₃

DATE: 15/11/78 OPERATOR: C.P. 60 MHz NMR SPECTRUM NO. 1019

SWEEP OFFSET(Hz): 0 MANUAL ☒ AUTO ☐ (250) (500)

SPECTRUM AMPLITUDE: 207.63 SWEEP WIDTH(Hz): 20 (250) (500)

INTEGRAL AMPLITUDE: 91.2 FILTER: 112 (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)

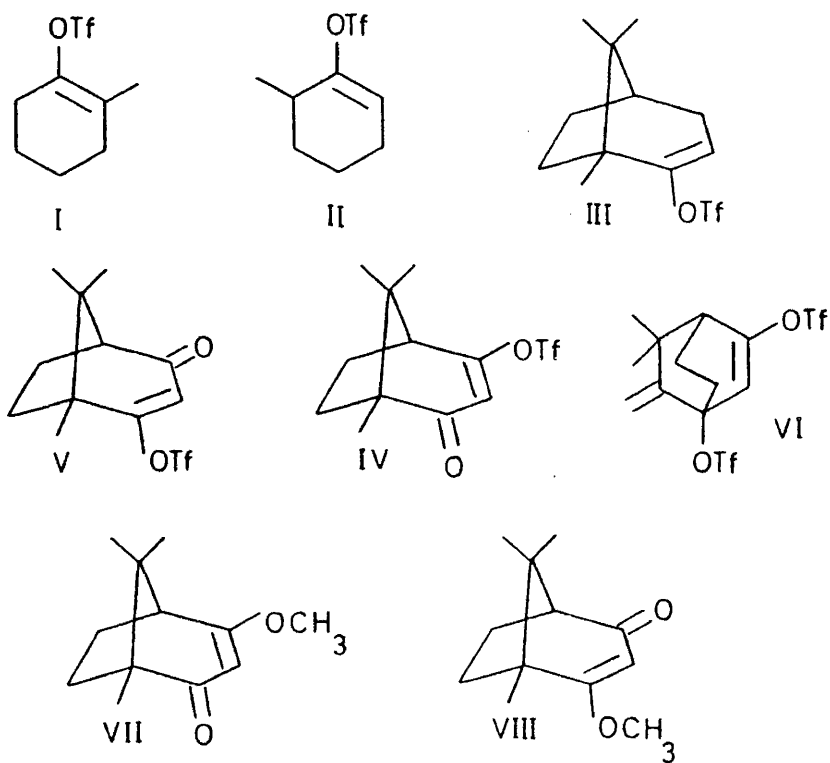
SPINNING RATE(RPS): 50 RF POWER LEVEL: 0.5

100 Ltd., Scrabble Lane, Broomfield, High Wycombe, Bucks.

IV.4. Espectroscopía de masas.

Los espectros de masas se realizaron en un aparato Varian-Mat modelo 711, en las siguientes condiciones: Temperatura de fuente 175°C, Energía electrónica 100eV y Poder de resolución aproximadamente 600(10% V).

Los productos y sus correspondientes espectros se recogen en los siguientes cuadros.



I)

m/z	%B	m/z	%B
39	10	79	18
41	34	83	76
43	5	84	4
53	5	93	5
55	100	94	14
56	5	95	14
64	6	111	10
67	10	244	40
69	26	245	4
77	4	246	2

II)

m/z	%B	m/z	%B
41	54	77	10
43	8	79	69
53	8	80	10
55	100	81	8
56	6	83	32
64	6	91	5
65	6	93	14
67	13	94	57
68	10	95	22
69	20	111	5
73	4	139	4

m/z	%B	m/z	%B
151	3	244	22
201	7	245	2
229	1	246	1

III)

m/z	%B	m/z	%B
41	17	108	2
43	5	109	9
55	12	121	8
57	4	123	3
67	7	133	3
69	100	137	6
70	6	148	6
77	5	149	3
79	6	165	24
81	12	166	3
83	10	242	11
91	12	255	4
93	5	270	1
95	9	283	2
105	19	298	10
106	7	299	1,5
107	7	300	0,6

-160-

IV)

m/z	%B	m/z	%B
41	24	135	7
43	8	137	5
53	5	147	5
55	45	151	12
67	13	162	10
69	53	163	5
70	11	179	17
77	6	229	48
79	7	230	4
81	5	231	2
83	100	242	35
84	11	243	4
91	8	256	4
93	6	257	4
95	14	258	4
97	5	269	6
109	24	284	17
111	5	297	4
123	11	312	51
		313	9
		314	2

-161-

v)

m/z	%B	m/z	%B
41	55	134	5
43	14	137	5
53	12	151	36
55	29	162	38
64	14	163	10
67	22	179	38
69	71	180	7
70	25	215	4
77	11	242	43
79	12	243	100
81	17	244	13
83	14	245	5
85	39	256	9
91	14	257	7
93	13	269	4
95	25	284	7
109	41	297	2
111	10	312	33
123	32	313	5
		314	2

-162-

VI)

m/z	%B	m/z	%B
41	40	146	18
43	15	149	13
55	31	150	33
64	21	162	25
66	26	174	25
67	21	178	11
68	57	266	27
77	20	294	75
79	27	310	10
91	40	400	35
93	15	401	5
105	47	402	4
107	13	416	27
119	18	417	4
123	22	418	3
133	100	429	1
134	20	444	17
145	15	445	3
		446	2

VII)

m/z	%B	m/z	%B
41	26	83	10
43	41	93	9
53	15	97	16
55	14	111	100
59	10	112	8
65	7	151	7
67	11	152	2
69	14	166	5
77	10	179	2
79	8	180	2
81	4	194	9
		195	1

VIII)

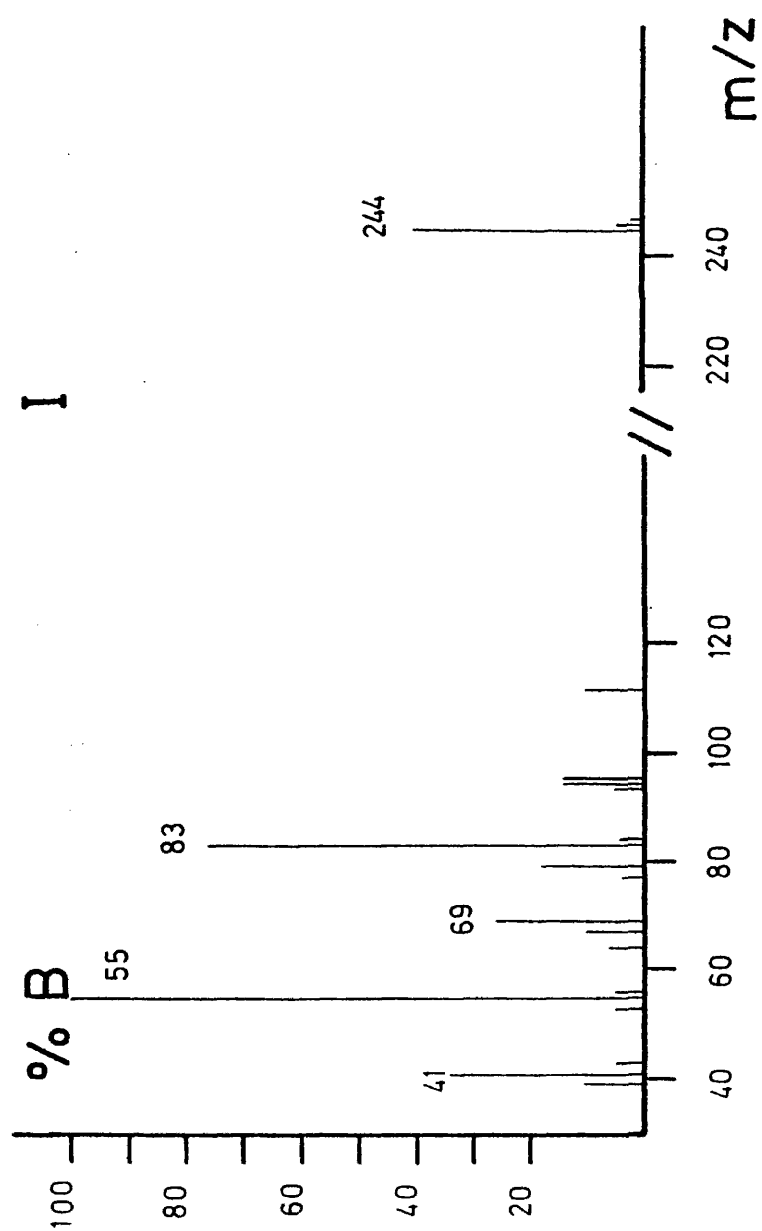
m/z	%B	m/z	%B
41	19	96	10
43	7	97	17
53	6	111	29
55	8	125	100
59	6	126	14
65	4	138	24
67	9	139	8
69	10	151	9
77	6	166	3
79	6	179	4
83	9	180	7
95	19	194	26
		195	4

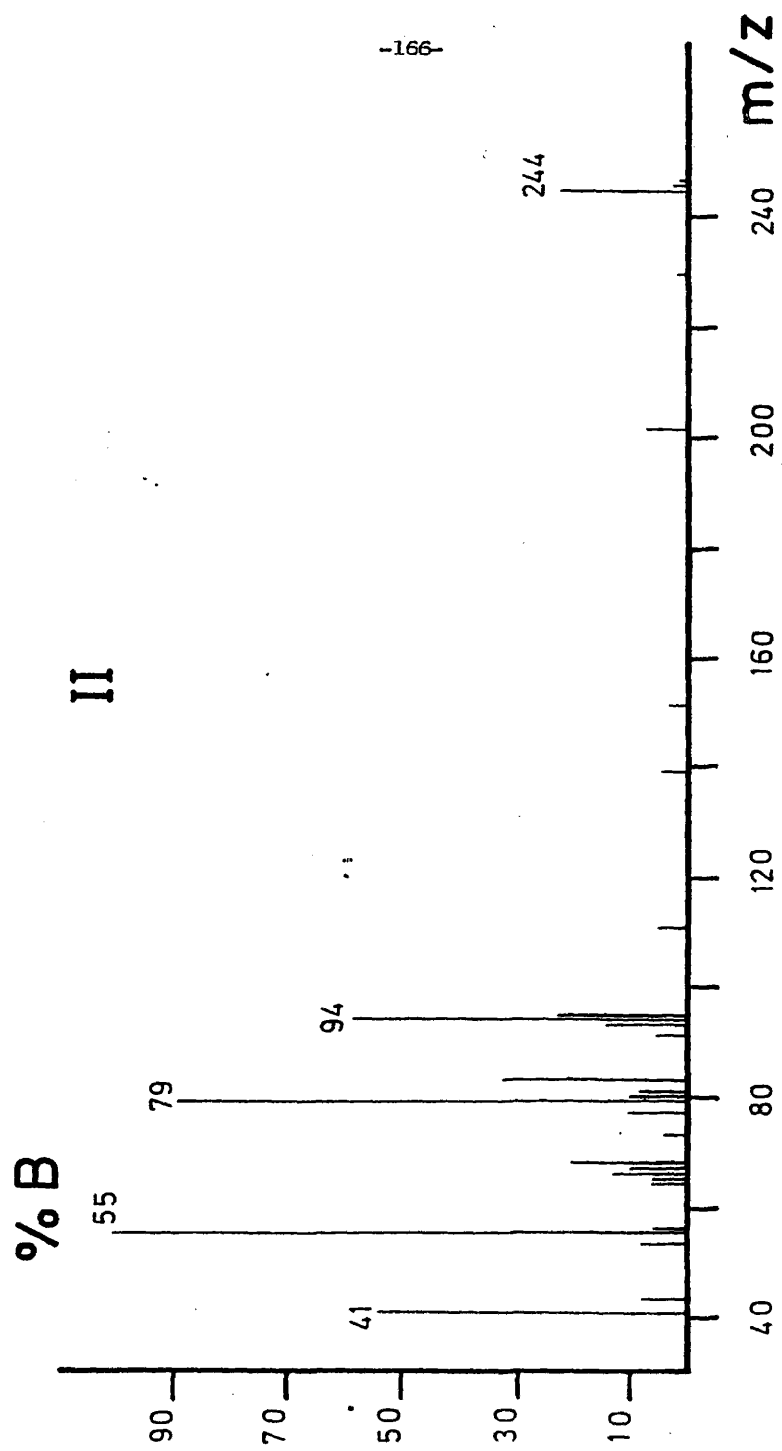
Como se puede observar, excepto para VII y VIII, en todos los espectros predomina, en la zona baja del espectro de m/z la serie 41,55,69. En la zona media del espectro encontramos los fragmentos debidos a las pérdidas de los grupos $\text{TfO}(M-149)$, $\text{Tf}(M-136)$ y $\text{TfOH}(M-150)$, mientras que en la zona alta del espectro encontramos las pérdidas habituales de metilo, etileno, propileno, etc..., debidas bien a fragmentaciones sencillas, bien a pérdidas por reacciones de retro Diels-Alders o transposiciones de McLafferty.

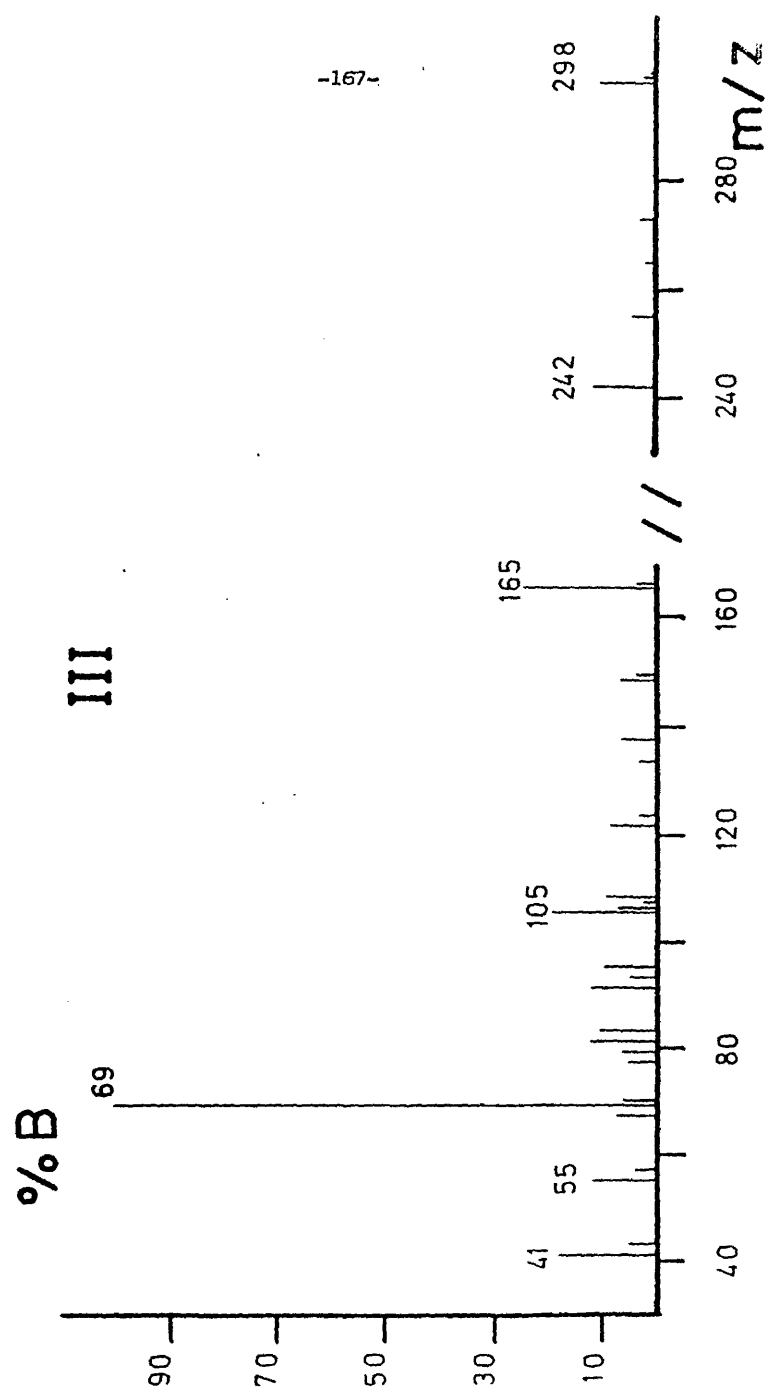
La diferencia más importante entre los espectros de los triflatos isómeros I y II, que permite su diferenciación, consiste en la mayor intensidad del pico a $(M-15)$ en el caso de II, ya que la pérdida de CH_3^\cdot daría lugar en el caso de II a un catión de tipo alílico, más estable que el catión vinilo formado en la fragmentación de I.

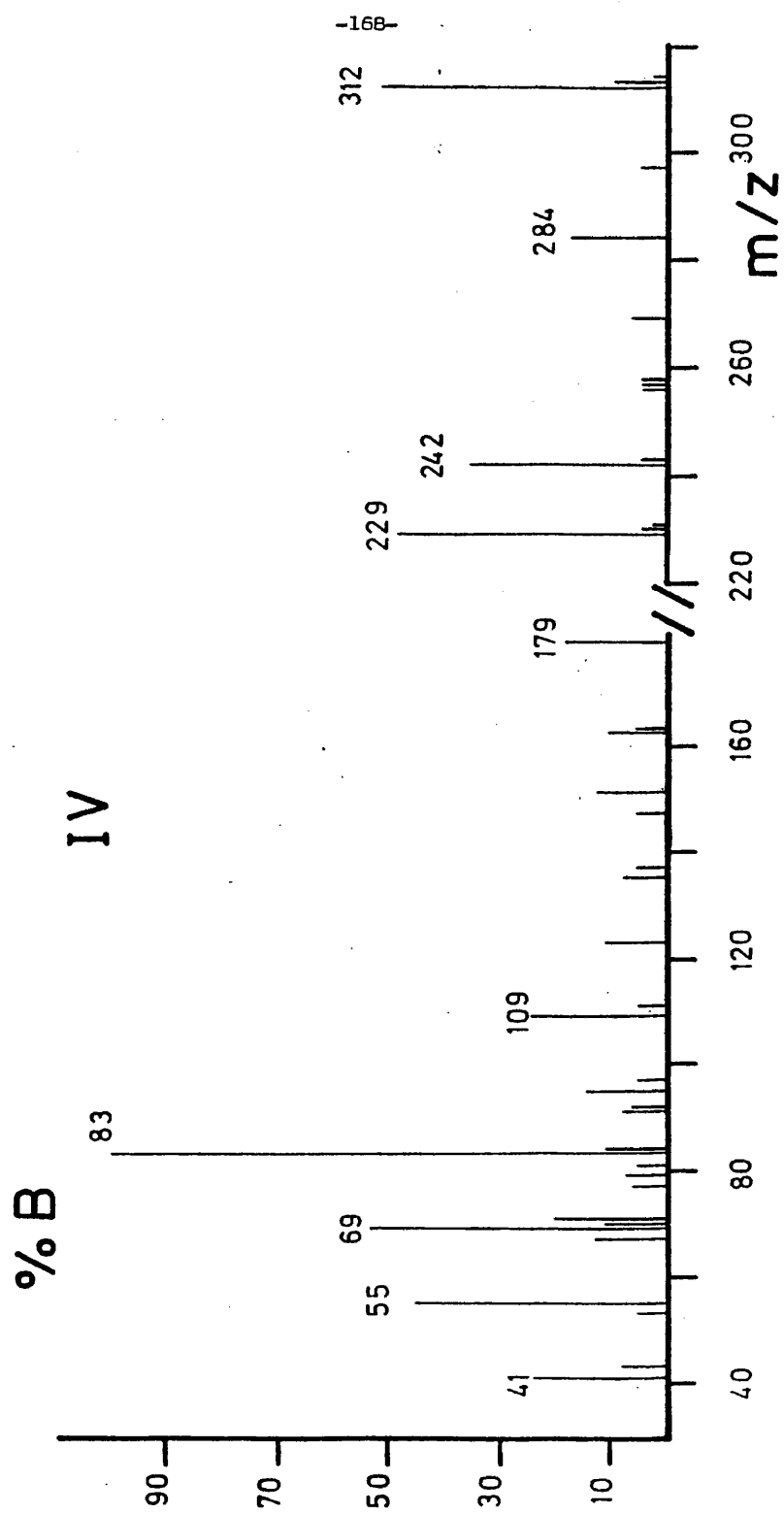
Del mismo modo, la pérdida de CH_3^\cdot permite la diferenciación entre VII y VIII, pues el fragmento $(M-15)$ es más intenso para VIII. Ello puede explicarse si pensamos que VII por pérdida de un metilo generaría una carga positiva en el res-
pecto de un grupo carbonilo o bien resultaría únicamente a partir del gem-dimetilo; por el contrario en el caso de VIII, la pérdida de metilo daría lugar a un catión cabeza de puente con cierta deslocalización alílica.

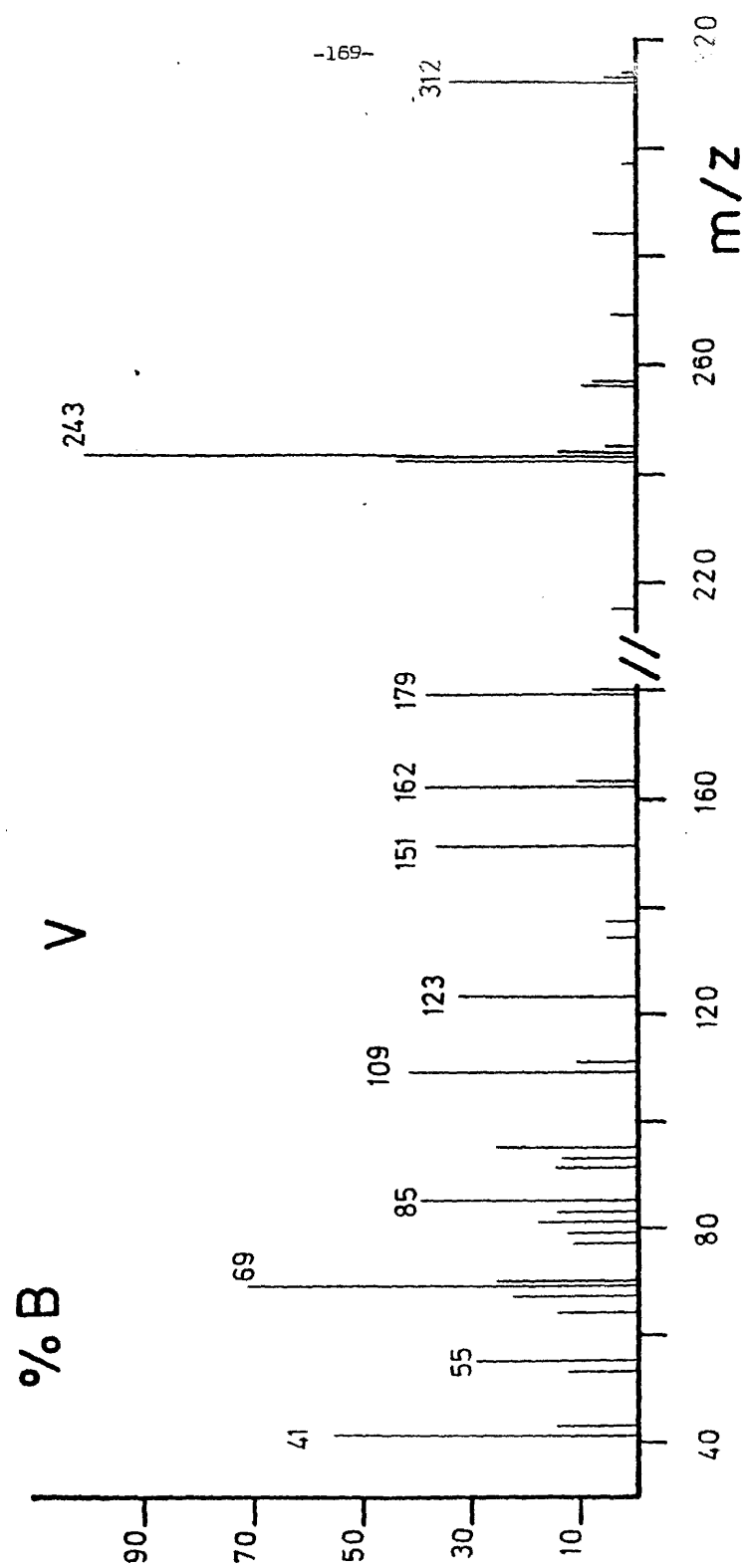
En el caso del par de triflatos isómeros IV y V, la pérdida de CH_3^\cdot da lugar al fragmento de mayor intensidad en el caso de IV, debido a que el catión cabeza de puente que se forma en la fragmentación de V no está estabilizado, como sucedía para VIII, a causa del menor efecto $+\text{M}$ del grupo triflato en comparación con el grupo metoxilo; este hecho es también observable en la espectroscopia infrarroja, pues los espectros de dichas parejas de isómeros manifiestan una menor $\nu(\text{C=O})$ para VII y VIII que para IV y V. Es decir en el caso de V, el fragmento $(M-15)$ se formará por pérdida de un metilo del gem-dimetilo al igual que para IV.

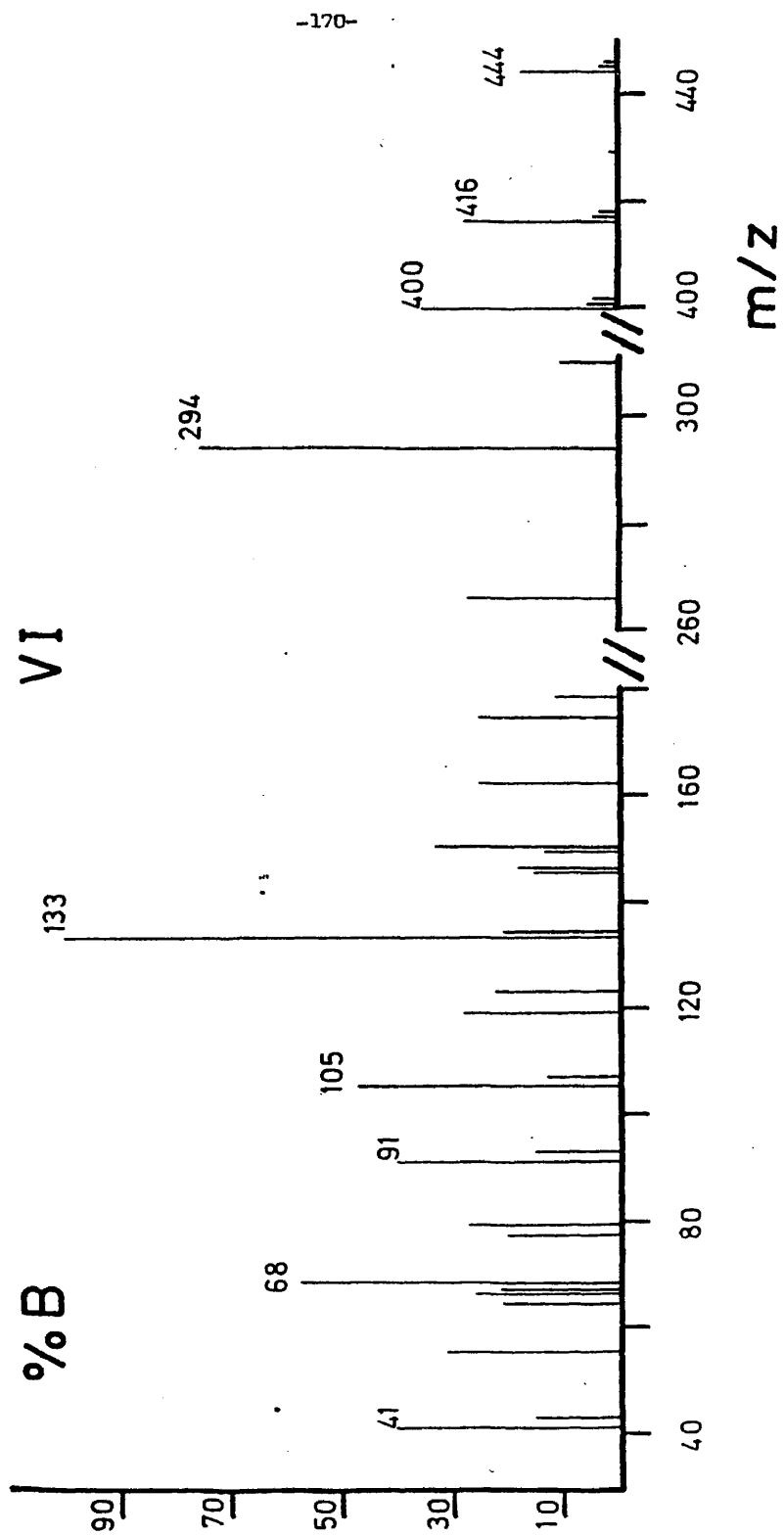


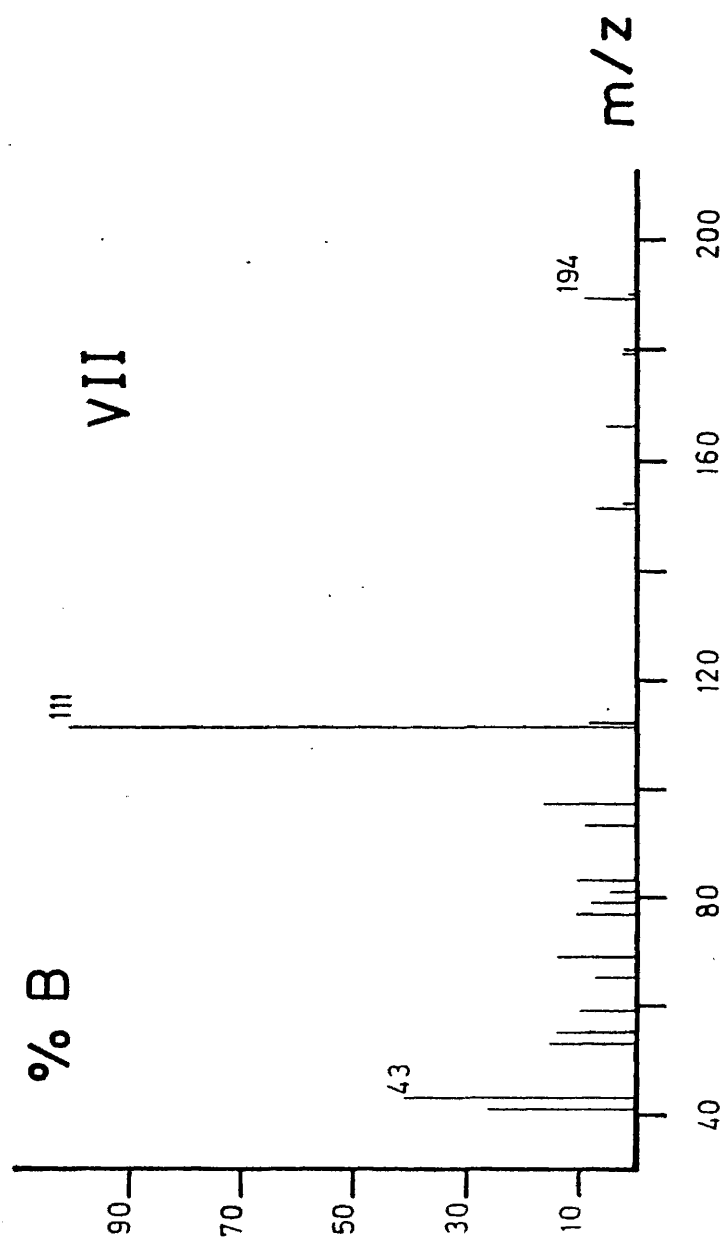


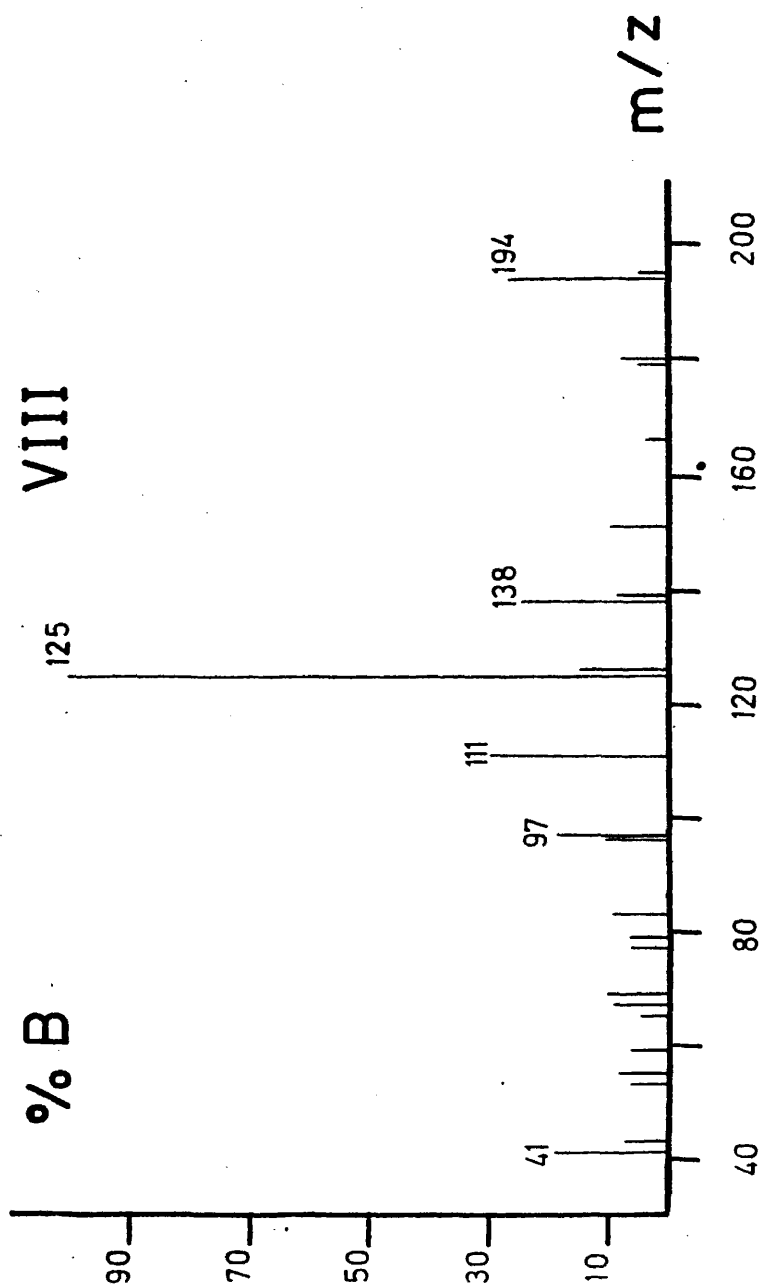












IV.5. Bibliografía.

- (1) Favre H., Marinier B. and Richer J.C., Can. J. Chem., 34, 1329 (1956).
- (2) Bentz H., Subramanian L.R., Hanack M., García Martínez A., Gómez Marín M. and Pérez-Ossorio R., Tetrahedron Lett., 9 (1977).

H_0

V. CONCLUSIONES

V. Conclusiones.

1ª) Se describe un nuevo método experimental para la síntesis de triflatos de vinilo, consistente en agitar en presencia de carbonato sódico como base en medio heterogéneo, una disolución de cloruro de metileno que contenga cantidades equimoleculares de anhídrido trifluormetanosulfónico y del correspondiente compuesto carbonílico; realizando el proceso a temperatura ambiente y con cortos tiempos de reacción (tres horas) se obtienen elevados rendimientos, reduciendo muy considerablemente el tiempo de reacción y eliminando pérdidas por polimerización.

2ª) Se aporta una nueva prueba sobre la formación de cationes trifliloxicarbenio en la reacción de cetonas con anhídrido trifluormetanosulfónico. La eliminación de un protón a partir del catión trifliloxicarbenio para dar el correspondiente triflato de vinilo, sigue la orientación Saytzeff como demuestran las proporciones relativas de los triflatos de la 2-metilciclohexanona.

3ª) Analizando los requisitos estereoelectrónicos necesarios para que dichos cationes se transpongan, podemos concluir que la transposición de Wagner-Meerwein se facilita por la tensión del enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ que se va a fragmentar y por la presencia de un metilo apical.

4ª) Los gem-bistriflatos se forman sólo cuando tanto la eliminación (directa o precedida de transposición) como la transposición requieren una energía de activación comparativamente grande.

5^a) La solvolisis del triflato de 6-metilciclohexen-1-ilo-1 en 50% EtOH transcurre con la formación de un 29% de productos transpuestos, originados por una migración de hidruro tipo (1,2) en el catión vinilo original.

6^a) Al analizar en términos de la ecuación de Taft los datos cinéticos de la solvolisis de los triflatos de ciclohexen-1-ilo-1, 2-metilciclohexen-1-ilo-1 y 2,2-dimetilciclohexen-1-ilo-1, se demuestra que la aceleración anquimera producida por la sustitución metílica es de naturaleza mayoritariamente electrónica, presentando un valor bajísimo de ρ^* (-5,84), lo que muestra claramente la sensibilidad de un catión vinilo a las variaciones en el efecto inductivo.

7^a) El triflato de 1,8,8-trimetil biciclo [3.2.1] octen-2-ilo-2 solvoliza por un mecanismo S_N1 a través de un catión vinilo no clásico.

8^a) La solvolisis de los triflatos de 1,8,8-trimetil-2-oxo biciclo [3.2.1] octen-3-ilo-4 y de 1,8,8-trimetil-4-oxo biciclo [3.2.1] octen-2-ilo-2 transcurre de acuerdo con un proceso de Ad_N-E no descrito hasta la fecha en la solvolisis de triflatos de vinilo.

9^a) La hidrogenación catalítica de triflatos de vinilo da lugar a hidrocarburos con muy elevados rendimientos a través de un proceso de hidrogenación del enlace π (C=C) y posterior fisión del enlace σ (O-C).

10^a) Se describe un nuevo procedimiento para la reducción del grupo carbonilo a metileno, consistente en hidrogenar los triflatos obtenidos al tratar con Tf_2O los aldehídos o cetonas cuya reducción se pretende.

11^a) Los triflatos de vinilo reaccionan exclusivamente vía fisión π (O-S) al tratarlos con hidruro de litio y aluminio, dando lugar a los correspondientes alcoholes saturados.

12^a) El mismo proceso se presenta en la reacción de triflatos vinílicos con n-butil-litio, aunque este último no ataca al ión enolato formado como intermedio.

